



Уральский  
федеральный  
университет

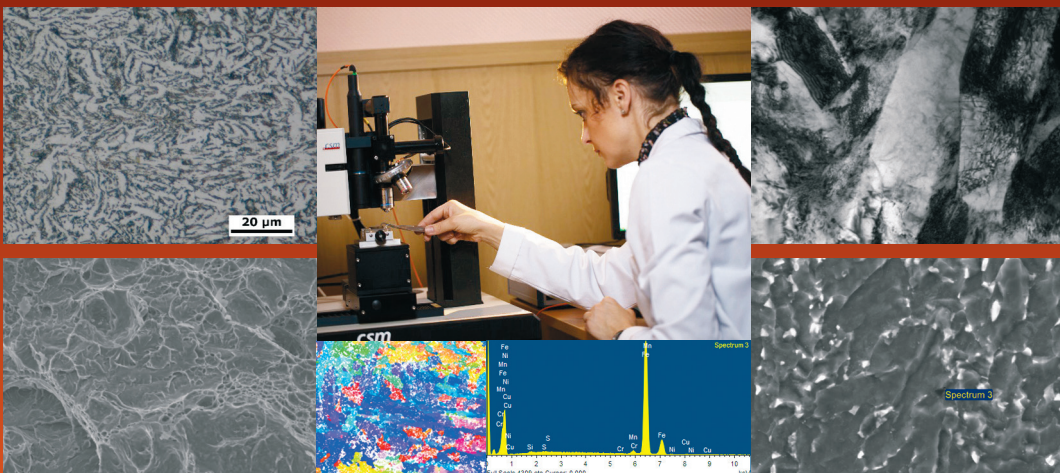
имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

Институт новых материалов  
и технологий

**О. В. СЕЛИВАНОВА,  
О. А. ОЛЕНЕВА,  
С. В. БЕЛИКОВ**

# СТРУКТУРА МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ЕЕ ИССЛЕДОВАНИЯ. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ. ДВОЙНЫЕ СПЛАВЫ

Учебное пособие





Министерство образования и науки Российской Федерации  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

**О. В. Селиванова, О. А. Оленева, С. В. Беликов**

**Структура материалов  
и методы ее исследования.  
Кристаллизация материалов.  
Двойные сплавы**

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом  
Уральского федерального университета  
для студентов вуза, обучающихся  
по направлениям: 22.03.02 «Металлургия»  
и 22.03.01 «Материаловедение  
и технологии материалов»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2017

УДК 669.017.12(075.8)

ББК 34.232я73

С29

Рецензенты:

заместитель директора по научной работе проф., д-р техн. наук В. П. Швейкин (Институт машиноведения УрО РАН);

доц., канд. техн. наук Е. П. Воробьева (проф. кафедры пожарной безопасности в строительстве ФГБОУ ВО «Уральский институт ГПС МЧС России»)

Научный редактор — проф., д-р техн. наук А. А. Попов

**Селиванова, О. В.**

С29 Структура материалов и методы ее исследования. Кристаллизация материалов. Двойные сплавы / О. В. Селиванова, О. А. Оленева, С. В. Беликов. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 108 с.

ISBN 978-5-7996-2170-4

Рассмотрены структура материалов и методы ее исследования. Изложены законы кристаллизации чистых веществ, приведены различные типы диаграмм состояния двойных систем, описаны физическая природа фаз в сплавах, механизм и кинетика фазовых превращений, ликвация в сплавах и меры борьбы с ней.

Пособие предназначено для бакалавров, обучающихся по направлениям «Металлургия», «Материаловедение и технологии материалов». Также может быть полезно специалистам в области материаловедения, физики металлов, технологии получения и обработки металлических материалов.

Библиогр.: 4 назв. Рис. 57.

УДК 669.017.12(075.8)

ББК 34.232я73

---

*Учебное издание*

**Селиванова** Ольга Владимировна, **Оленева** Ольга Аркадьевна, **Беликов** Сергей Владимирович

**Структура материалов и методы ее исследования. Кристаллизация материалов. Двойные сплавы**

Подписано в печать 29.09.2017. Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 6,3.

Уч.-изд. л. 5,21. Тираж 50 экз. Заказ 178

Издательство Уральского университета  
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ

620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5. Тел.: +7 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41  
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ  
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4. Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13.  
Факс: +7 (343) 358-93-06. <http://print.urfu.ru>

ISBN 978-5-7996-2170-4

© Уральский федеральный  
университет, 2017



## Введение

.....

**М**атериаловедение — наука, изучающая общие закономерности формирования структуры и свойств материалов, а также особенности их изменения при различных воздействиях (механических, тепловых и др.). Металлы и их сплавы являются самым обширным и универсальным по применению классом материалов. Центральное место среди них занимают две группы сплавов железа — стали и чугуны. Производство стали превышает производство алюминия — второго после железа металла по масштабам производства и применения — в несколько десятков раз.

Как всякая наука, материаловедение представляет собой совокупность знаний, полученных расчетным и экспериментальным путем, которые позволяют сделать обобщения и выводы, а также предвидеть пути развития науки о материалах.

Теоретической основой материаловедения являются соответствующие разделы физики и химии, однако наука о материалах развивается в основном экспериментальным путем.

Материаловедение является поистине интернациональной наукой — ее теоретические основы были заложены трудами ученых разных стран. Среди них необходимо выделить американца Джозайю Уилларда Гиббса (1839–1903) — основоположника физической химии.

Чернов Д. К. (1839–1921) открыл в 1868 г. критические точки в сталях, заложив тем самым научные основы термической обработки. Значительный вклад в развитие металловедения внес-

ла работа Д. К. Чернова (1878), посвященная изучению теории кристаллизации стального слитка. В 1884 г. Д. К. Чернов первым обнаружил и описал линии скольжения на поверхности деформированной стали, называемые в настоящее время линиями Чернова-Людерса.

Значительный вклад в развитие материаловедения внесли русские ученые П. П. Аносов (1799—1851) и Д. И. Менделеев (1834—1907), англичанин У. Робертс-Остен (1843—1902), немец А. Мартенс (1850—1914).

Основоположниками отечественного материаловедения стали С. С. Штейнберг, Н. А. Минкевич, Г. В. Курдюмов, А. А. Байков, А. М. Бочвар, А. А. Бочвар, К. П. Бунин, С. Т. Кишкин, В. Д. Садовский, И. И. Сидорин, А. П. Гуляев и их последователи.

Условия работы современных машин и приборов выдвигают требования прочности и стойкости материалов в широком интервале температур — от минус 269 °С у сжиженного гелия до 1000 °С и выше при динамических нагрузках, в вакууме и в горячих потоках активных газов. Решение важнейших технических задач, связанных с экономным расходом материалов, уменьшением массы машин и приборов во многом зависит от развития материаловедения. Непрерывный процесс создания новых материалов для современной техники обогащает науку о материалах.

Несмотря на все более широкое использование неметаллических материалов, металлы и сплавы останутся и в ближайшем будущем основным конструкционным и инструментальным материалом. Поэтому в пособии особое внимание уделено металлам.

За последние годы достигнуты большие успехи в разработке конструкционных материалов, применяемых в различных областях техники. Современные методы исследования структуры и свойств позволяют прогнозировать долговечность и надежность материалов при эксплуатации.

# 1. Структура материалов и методы ее исследования

.....

**Из** всех известных в природе элементов большинство относится к металлам. Металлы, как правило, обладают высокими тепло- и электропроводностью, вступая в химические соединения, отдают валентные электроны, приобретая положительный заряд (становятся ионами). Главная отличительная особенность металлов от неметаллов заключается в том, что им свойственна электронная проводимость, возрастающая с понижением температуры. У неметаллов с понижением температуры наблюдается уменьшение электропроводности (рис. 1.1).

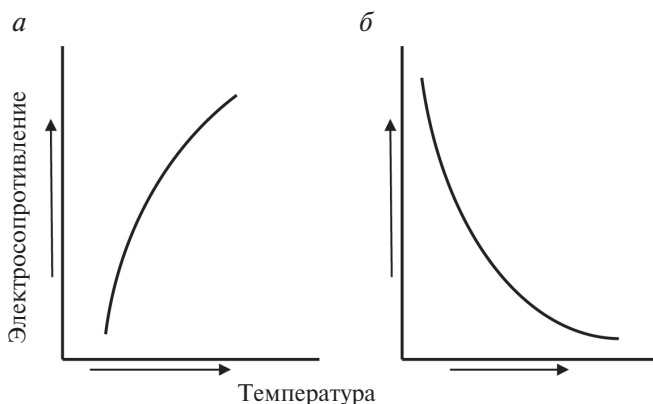


Рис. 1.1. Схема температурной зависимости электросопротивления:

*а* — металлы; *б* — неметаллы

Металлы обладают термоэлектронной эмиссией (способностью испускать электроны при нагреве), металлическим блеском, хорошей пластичностью. Эти свойства металлов объясняются наличием у них так называемой металлической связи, сущность которой сводится к следующему: известно, что атом состоит из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него электронов. Электроны, находящиеся на наружной электронной оболочке атомов (валентные), слабо связаны с ядром, легко отрываются и свободно перемещаются между образовавшимися при отрыве электрона положительно заряженными ионами, образуя электронный газ.

Характерным является то, что эти внешние электроны не принадлежат какому-то определенному атому, а становятся общими, коллективизированными, принадлежащими целому комплексу атомов.

Коллективизированные электроны движутся в самых различных направлениях, и потому в нейтральном кристаллическом металле нет направленного потока и результирующего переноса электричества. Но под влиянием даже небольшой разности потенциалов коллективизированные электроны начнут перемещаться от отрицательного полюса к положительному, т. е. возникнет электрический ток.

Высокая пластичность металлов объясняется тем, что в процессе пластической деформации при смещении одной части кристалла относительно другой благодаря наличию электронного газа не происходит нарушения связи между ионами.

Некоторые металлы, например железо, марганец, титан, олово, кобальт и др., обладают полиморфизмом, т. е. в зависимости от температуры существуют в разных модификациях, имеют различную кристаллическую решетку. В чистых металлах полиморфные превращения протекают при постоянной температуре, при этом уровень свободной энергии снижается.

Изменение кристаллической решетки при полиморфных превращениях сопровождается скачкообразным изменением

свойств: электросопротивления, теплопроводности, удельного объема, способности растворять другие металлы, механических свойств, а также стойкости против коррозии.

Понятие о структуре — широкое понятие. В зависимости от способа исследования удастся выявить ту или иную особенность структуры металлов, а именно: атомно-кристаллическую структуру, микроструктуру, субмикроструктуру, макроструктуру, вид излома.

## 1.1. Атомно-кристаллическое строение металлов

.....

Все металлы — тела кристаллические и, следовательно, им присуще закономерное расположение атомов (точнее, ионов) в пространстве. Расположение атомов в пространстве характеризуют элементарной ячейкой. Под элементарной ячейкой понимают наименьшее число атомов, расположенных в определенной последовательности, которые при своем многократном повторении в пространстве воспроизводят пространственную кристаллическую решетку. Кристалл образован множеством прилегающих друг к другу элементарных ячеек. Для описания кристаллической решетки пользуются пространственной системой координат, при этом оси координат выбираются так, чтобы они совпадали с какими-либо тремя ребрами элементарной ячейки, сходящимися в одной точке и не лежащими в одной плоскости.

Кристаллография делит все кристаллические тела на семь систем или сингоний: кубическую, тетрагональную, ромбическую (орторомбическую), ромбоэдрическую (тригональную), гексагональную, моноклинную, триклинную. Рассмотрим лишь те кристаллические решетки, которые наиболее характерны для металлов.

**Кубическая система.** Элементарная ячейка описывается тремя взаимно перпендикулярными и равными осями. Металлы не образуют таких простых решеток (рис. 1.2). Они образуют кристаллические решетки, представляющие собой комбинацию простых кубических решеток.

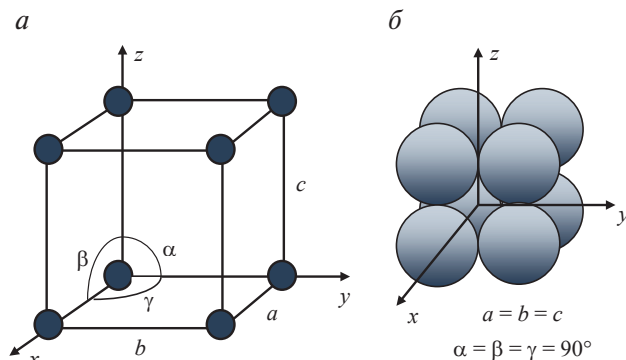


Рис. 1.2. Элементарная ячейка в кубической системе:

$a$  — схема;  $b$  — пространственное расположение

Такова решетка объемноцентрированного куба (ОЦК), которую можно рассматривать как сложную, состоящую из двух простых кубических решеток, сдвинутых относительно друг друга в направлении большой диагонали куба на расстояние, равное половине этой диагонали (рис. 1.3). Такую решетку образуют  $\alpha$ -железо, хром, ванадий, вольфрам, молибден, калий, натрий и другие металлы.

Решетка гранецентрированного куба (ГЦК) состоит из четырех простых кубических решеток, вставленных друг в друга таким образом, что углы кубов взаимно расположены в центрах граней (рис. 1.4).

Гранецентрированную решетку образуют, например,  $\gamma$ -железо, медь, никель, алюминий, золото, серебро. В ГЦК-решетке имеются плотно упакованные атомами параллельные плоскости и относительно большие свободные пространства

между ними, в противоположность решетке ОЦК, в которой атомы расположены по параллельным плоскостям, близко отстоящим друг от друга, причем каждая плоскость упакована атомами менее плотно.

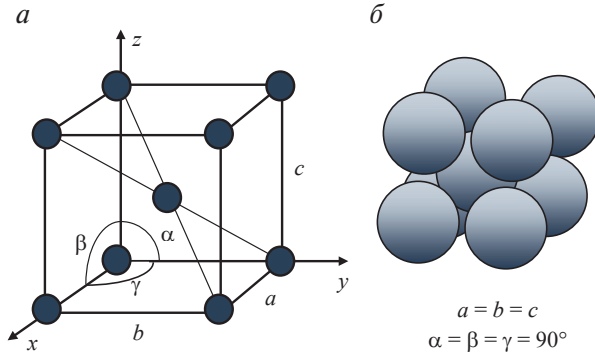


Рис. 1.3. Элементарная ячейка ОЦК кристаллической решетки:

а — схема; б — пространственное расположение

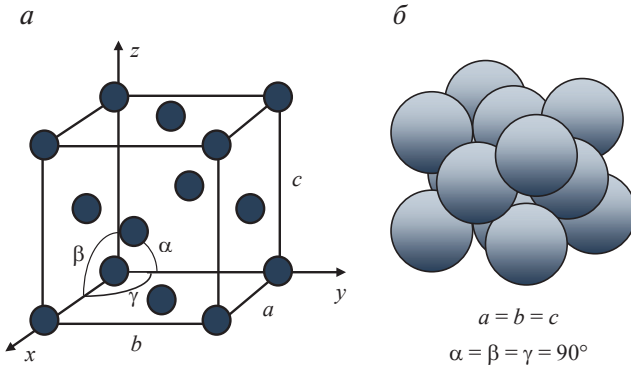


Рис. 1.4. Элементарная ячейка ГЦК кристаллической решетки:

а — схема; б — пространственное расположение

**Тетрагональная система.** Может быть описана тремя взаимно перпендикулярными осями, из которых две равны, а третья им перпендикулярна, но не равна. Элементарная ячейка пред-

ставляет собой вытянутый куб или призму с квадратным основанием (рис. 1.5). В такой решетке кристаллизуется белое олово, устойчивое выше  $18^\circ\text{C}$ , и закаленная сталь.

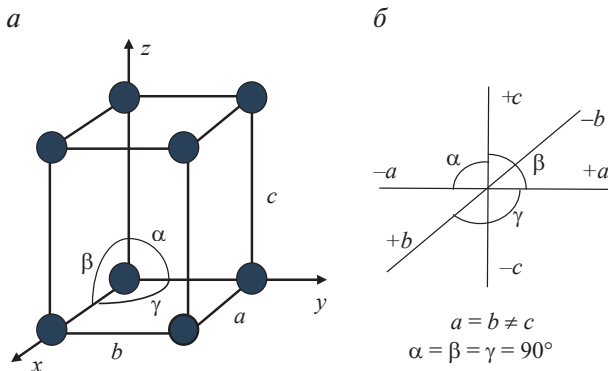


Рис. 1.5. Элементарная ячейка в тетрагональной системе:

$a$  — схема;  $b$  — оси

**Гексагональная система.** Элементарная ячейка описывается четырьмя осями, три из которых равны и расположены в одной плоскости под углом  $60^\circ$ , а четвертая им перпендикулярна и не равна.

Металлы образуют, как правило, не простую, а плотноупакованную гексагональную решетку (ГПУ), представляющую собой сочетание двух вставленных одна в другую простых гексагональных решеток (рис. 1.6). Такую решетку имеют бериллий, магний, цинк, кадмий и др.

Размеры кристаллической решетки характеризуются параметром (периодом), под которым понимают расстояние между параллельными атомными плоскостями, образующими элементарную ячейку. Параметр решетки измеряется в ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ). Различные металлы, имеющие одностипные кристаллические решетки, отличаются значением их параметров.

Гранецентрированная кубическая и гексагональная решетки наиболее плотно упакованы атомами. Под плотностью упа-



ковки понимают число атомов, принадлежащих данной элементарной ячейке.

Для объемноцентрированной кубической решетки плотность упаковки равна двум. Действительно, каждый атом, находящийся в вершине куба, одновременно принадлежит восьми элементарным ячейкам, т. е. от каждого атома на данную ячейку приходится лишь  $1/8$  часть.

Поскольку вершин в кубической системе восемь, следовательно, на одну ячейку приходится один атом. Кроме того, атом, находящийся в центре куба, целиком принадлежит данной элементарной ячейке.

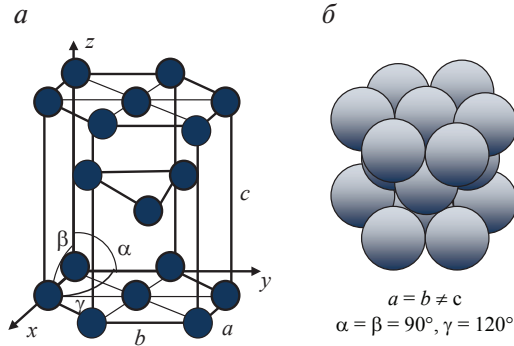


Рис. 1.6. Гексагональная плотноупакованная решетка:  
а — схема; б — пространственное расположение

Для гранецентрированной кубической решетки плотность упаковки равна четырем. Один атом принадлежит данной ячейке от атомов, расположенных в вершинах куба. Кроме того, атомы, находящиеся в центре граней, одновременно принадлежат двум элементарным ячейкам, следовательно, на данную ячейку приходится половина каждого атома. Так как граней у куба шесть, то одной элементарной ячейке принадлежит три атома. На элементарную ячейку гексагональной плотноупакованной решетки приходится шесть атомов ( $3 + \frac{1}{6} \cdot 12 + \frac{1}{2} \cdot 2 = 6$ ).

Кристаллические решетки характеризуются так называемым координационным числом, которое представляет собой число ближайших атомов, равноудаленных от данного атома в кристаллической решетке. Компактность кристаллической решетки определяется координационным числом: чем больше координационное число, тем больше ее компактность. Для ГЦК координационное число  $K = 12$ . Если параметр кристаллической решетки обозначить через  $a$ , то расстояния равного удаления будут составлять  $\frac{a\sqrt{2}}{2}$  (рис. 1.7, а). Для ОЦК  $K = 8$ . Расстояния равноудаленности  $\frac{a\sqrt{3}}{2}$  больше, чем в ГЦК, так как эта решетка менее плотно упакована (рис. 1.7, б).

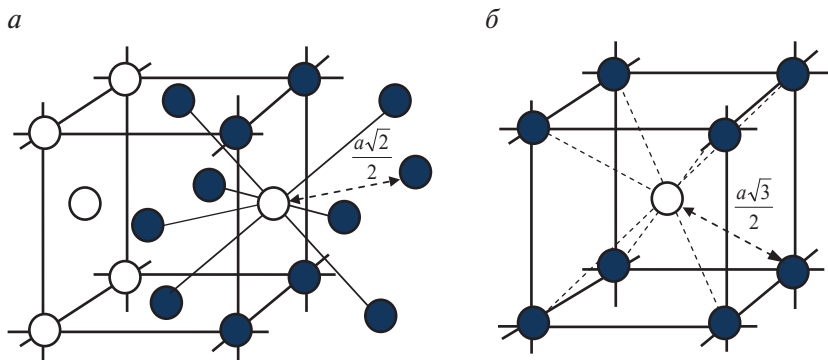


Рис. 1.7. Определение координационного числа решетки:  
а — ГЦК; б — ОЦК

Для характеристики компактности служит также коэффициент компактности, или коэффициент заполнения  $A_k$ . Коэффициентом компактности называют отношение объема, занятого атомами в элементарной ячейке, к объему всей элементарной ячейки:

$$A_k = \frac{V_a}{V_p},$$

где  $V_a$  — объем атомов, находящихся в данной ячейке и принадлежащих ей;  $V_p$  — объем элементарной ячейки.

Коэффициент компактности для ГЦК = 0,74, для ОЦК = 0,68. В гексагональной решетке максимальная плотность упаковки с  $A_k = 0,74$  получается тогда, когда отношение  $\frac{c}{a} = 1,63$ .

## 1.2. Кристаллографические индексы

.....

По параллельным направлениям свойства одинаковы, поэтому достаточно указать для всего семейства параллельных прямых одно направление, проходящее через начало координат. Это дает возможность задать направление прямой только одной точкой, так как другой всегда является начало координат. Такой точкой является узел кристаллической решетки, занимаемый частицей.

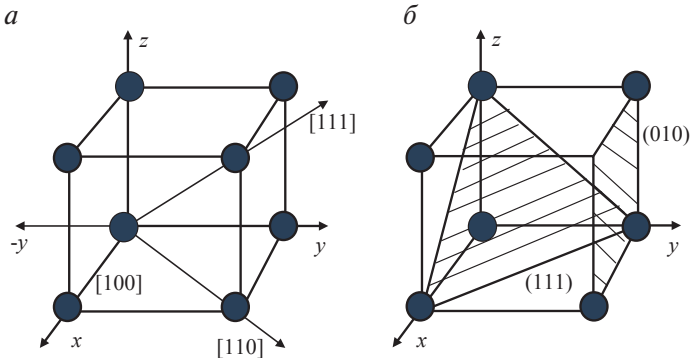


Рис. 1.8. Кристаллографические индексы:

$a$  — направлений;  $b$  — плоскостей

Координаты этого узла выражают целыми числами  $u$ ,  $v$ ,  $w$  в единицах отрезков  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , заключают в квадратные скобки

$[u, v, w]$  и называют *индексами направления* (рис. 1.8, а). Отрицательное значение индекса обозначают знаком минус над ним.

Положение плоскости в пространстве определяется отрезками, отсекаемыми плоскостью по координатным осям. Эти отрезки выражают целыми числами  $m, n, p$  в единицах отрезков  $a, b, c$ . Принято за индексы плоскостей брать обратные отрезки:  $h = 1/m; k = 1/n; l = 1/p$ . Три числа  $h, k, l$ , заключенные в круглые скобки, называют *индексами плоскости* (рис. 1.8, б). Если плоскость отсекает по осям отрицательные отрезки, то над соответствующим индексом ставят знак «минус».

### 1.3. Микроструктура

.....

Для изучения микроструктуры из исследуемого металла изготавливают микрошлиф, т.е. небольшой образец, одну из плоскостей которого шлифуют, полируют и подвергают травлению специальными реактивами. Например, для выявления микроструктуры стали чаще всего используют 4%-ный раствор азотной кислоты в этиловом спирте. Под действием реактивов происходит избирательное растворение фаз, а также внутренних границ раздела.

Микроструктуру можно исследовать с помощью оптического, электронного или растрового микроскопов.

При исследовании металла под микроскопом можно наблюдать структуру, показанную на рис. 1.9, а. Обычно металл состоит из множества зерен-кристаллов, т.е. является полукристаллическим. Зерно — это микрообъем, образованный множеством элементарных ячеек, которые внутри данного зерна имеют примерно одинаковую ориентировку. Соседние зерна отличаются друг от друга кристаллографической ориентировкой в пространстве. Границы между отдельными зернами (кристаллами) обычно представляют собой переходную область шириной до 3...4

межатомных расстояний, в которой решетка одного кристалла переходит в решетку другого кристалла. Поэтому на границе зерна в переходной области атомы расположены иначе, чем в объеме зерна. Вследствие искажения кристаллической решетки в граничной зоне, а также скопления там примесей границы зерен травятся сильнее, чем сами зерна, и поэтому выявляются при исследовании под микроскопом в виде темных линий.

Используя этот метод исследования, можно определить размер, форму зерен и характер их границ. Если взять не металл, а сплав, состоящий из нескольких фаз, то благодаря различному травлению фазы хорошо выявляются при микроструктурном исследовании (рис. 1.9, б). При этом можно определить размеры и форму кристалликов этих фаз и характер их взаиморасположения. Кроме того, при микроскопическом исследовании могут быть выявлены мелкие дефекты, например пористость, которая при небольших увеличениях не видна.

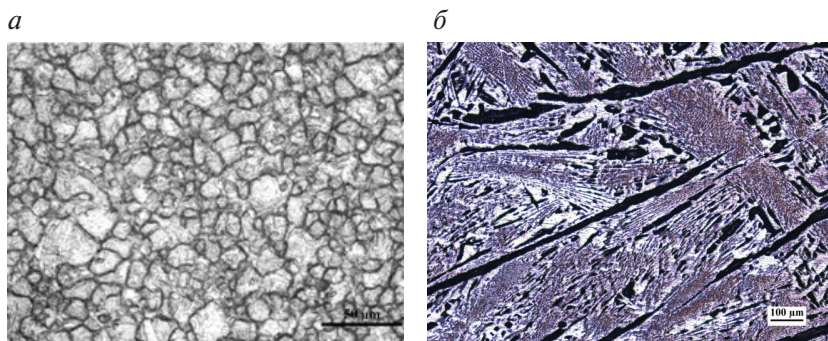


Рис. 1.9. Микроструктура сплавов:

*a* — закаленной стали 08Г2СМ; *б* — висмут-кадмиевого

Разрешающая способность оптического микроскопа, т. е. минимальная величина объекта (детали структуры), которая различима с его помощью, не превышает 0,2 мкм. Полезное увеличение в оптическом микроскопе достигает примерно 2000 раз.

У электронных микроскопов разрешающая способность значительно выше оптических, поскольку вместо световых лучей в них используются электроны с очень малой длиной волны —  $0,01...0,001$  нм.

Широкое распространение получили просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ), в которых пучок электронов проходит сквозь изучаемый объект, представляющий собой тонкую (не более  $0,2$  мкм) фольгу, вырезанную из исследуемого материала. В ПЭМ можно различать детали структуры размером до  $0,2...0,5$  нм, т. е. дисперсные частицы, дислокации, субзерна и т. д. (рис. 1.10).

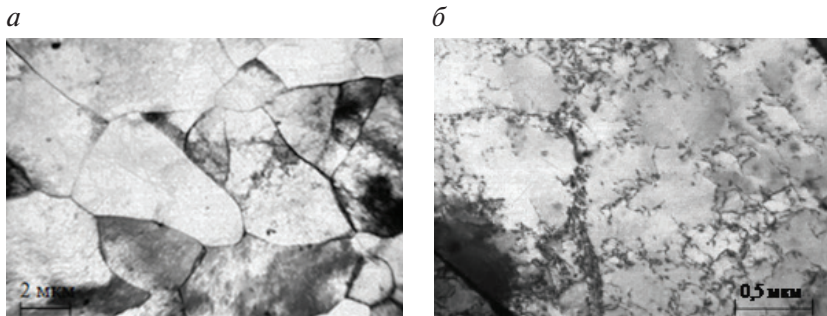


Рис. 1.10. Микроструктура стали 05Г2СМБ,  
полученная с помощью ПЭМ:  
*а* — субзерна; *б* — дислокации

### 1.4. Субмикроструктура

.....

Поликристалл состоит из большого числа зерен, при этом кристаллические решетки в соседних зернах имеют различную ориентировку. Границы между зернами называют *большеугольными*, так как кристаллографические направления в соседних зернах образуют углы, достигающие десятков градусов.

Зерна в поликристаллах не являются монолитными, а состоят из отдельных субзерен (рис. 1.11, *а*), образующих так называемую *субструктуру*.

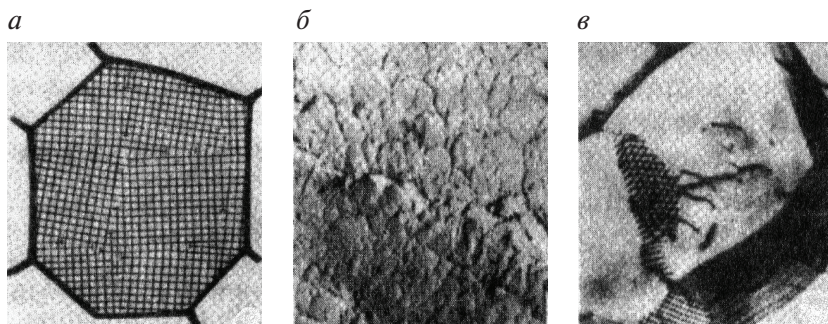


Рис. 1.11. Блочная структура металла:

*а* — схема зерна и блочной структуры; *б* — реальная блочная структура металла,  $\times 20000$ ; *в* — дислокационная структура субзерен металла,  $\times 44000$

Субзерна разориентированы относительно друг друга от нескольких долей до единиц градусов. Границы между субзернами называют *малоугловыми*. Малоугловые границы имеют, как правило, дислокационное строение, структура большеугловых границ более сложная.

Субзерна имеют размеры (0,1...1 мкм) на 1...3 порядка меньше размеров зерен (рис. 1.11, *а*). На рис. 1.11, *б* приведена блочная структура чистого металла, а на рис. 1.11, *в* — дислокации по границам блоков. Изучение субструктуры имеет большое значение, так как размеры и разориентирование субзерен влияют на многие свойства металлов.

В последнее время для изучения микроструктуры кристаллических материалов все активнее применяется метод обратно отраженных электронов (EBSD). Данный метод позволяет получить информацию о пространственном распределении ориентировок кристаллитов, фазовом составе, текстуре и границах зерен (рис. 12).



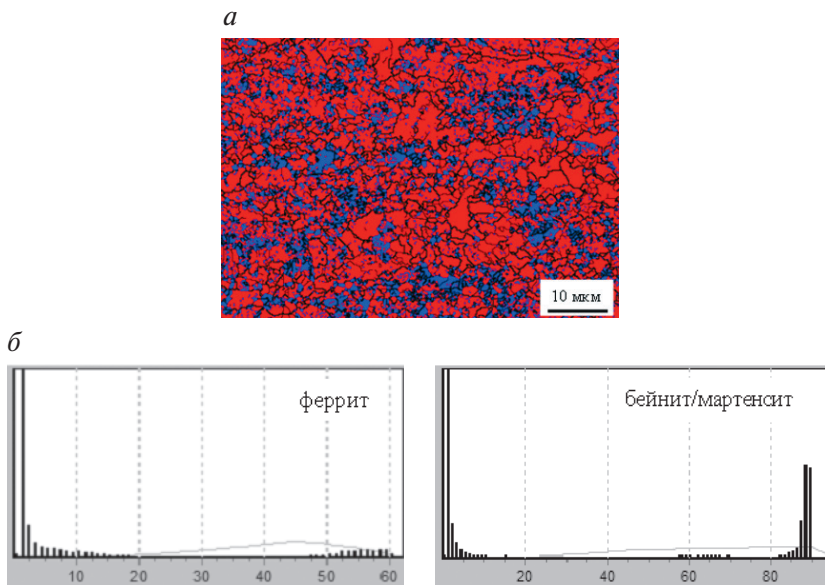


Рис. 1.12. Микроструктура стали 08 Г2 МБ:

*a* — РЭМ в режиме EBSD; *б* — карты разориентировки границ зерен

## 1.5. Макроструктура

.....

Для изучения макроструктуры, а также пороков металла или сплава исследуемая поверхность подвергается шлифовке, а затем травлению специальными реактивами. Еще до травления на шлифованной поверхности можно обнаружить невооруженным глазом или через лупу различные дефекты: раковины, трещинки, крупные неметаллические включения и т. п. После травления выявляется своеобразный узор, который позволяет судить об условиях кристаллизации металла или сплава и о распределении в них примесей (рис. 1.13).





Рис. 1.13. Макроструктура стального слитка

Если металл подвергался ковке, прокатке и волочению, то макротравление выявляет волокнистую структуру, по которой можно судить о направлении прокатки или волочения. Следует учитывать, что механические свойства металлов и сплавов вдоль и поперек волокна различны, поэтому важно знать, каково направление волокон в том или ином изделии.

Данные макроструктурного анализа позволяют дать точное представление о качестве сварного соединения (рис. 1.14).

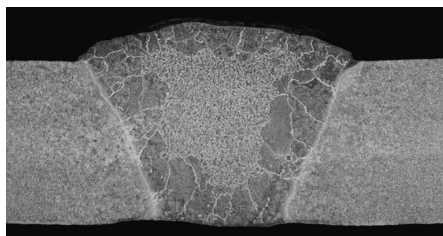
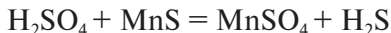


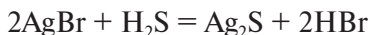
Рис. 1.14. Макроструктура сварного шва

Макроанализ сварных соединений позволяет выявить форму и размеры шва; направленность, рост и размеры кристаллитов шва; площадь и форму провара основного металла; размеры и форму околошовной зоны; наличие дефектов (поры, непровар, шлаковые включения, трещины).

При макроструктурном исследовании стали можно определить характер распределения в ней сернистых включений. Для этого на шлифованную нетравленную поверхность накладывают лист бромосеребряной фотобумаги, смоченной в 5 %-ном растворе серной кислоты. Серная кислота реагирует с сернистыми включениями марганца по реакции



Выделяющийся сероводород взаимодействует с бромистым серебром:



Сернистое серебро имеет темно-коричневую окраску, и на листе фотобумаги точно воспроизводится распределение серы в исследуемом сечении стали.

## 1.6. Излом

.....

По виду излома можно заключить, как разрушился металл — вязко или хрупко. Вязкому разрушению предшествует значительная пластическая деформация: зерна вытягиваются и излом получается волокнистым.

При хрупком разрушении излом имеет зернистый, кристаллический характер (рис. 1.15). Изучение кристаллического излома позволяет сделать ряд важных заключений. Можно определить размер и форму зерна излома, а также каким образом произошло разрушение — по зерну или границам зерен. Кроме того, учитывают блеск излома: обычно блестящий излом характеризует хрупкое разрушение, а матовый — вязкое. Естественно, что при вязком разрушении по виду волокнистого излома нельзя сделать заключение о размере и форме зерна.

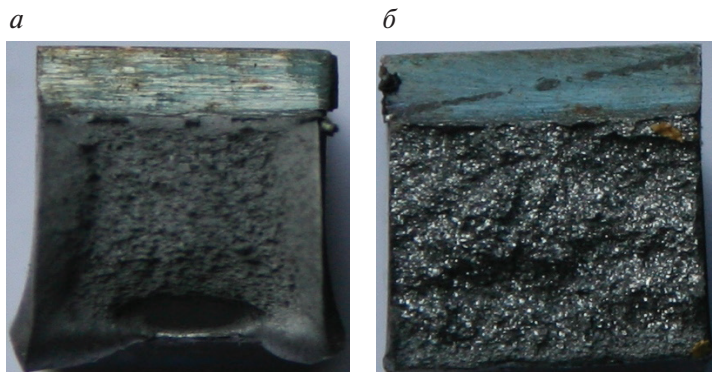


Рис. 1.15. Макроструктура волокнистого (а) и кристаллического (б) излома стали

Изломы изучают на макро- и микроуровне (при увеличениях до 50 тыс. крат и выше). Метод визуального изучения изломов, а также с помощью светового микроскопа называется фрактографией (рис. 1.16, а). Особенности строения поверхности изломов изучают с помощью растрового электронного микроскопа (микрофрактография). Разрешающая способность растрового микроскопа составляет порядка 25...30 нм, что соответствует увеличению до  $10^4...10^5$  раз (рис. 1.16, б).

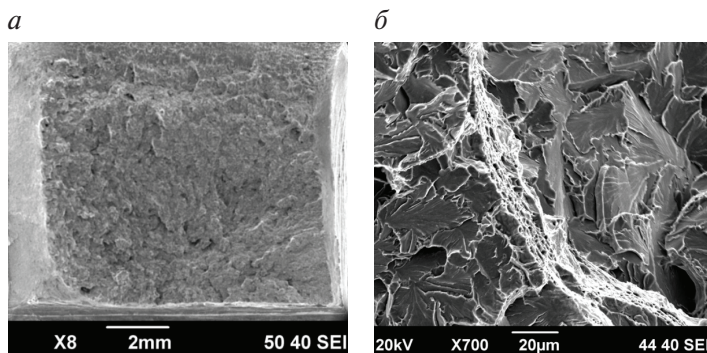


Рис. 1.16. Макро- (а) и микроструктура (б) излома образца стали

Среди всех известных видов электромагнитного излучения, используемых для исследования микроструктуры, значительное место занимают рентгеновские лучи, длина волны которых в зависимости от материала анода рентгеновской трубки может составлять 0,006...10 нм. Основной задачей *рентгеноструктурного анализа* является определение кристаллической структуры вещества и ее дефектов. Важным достоинством этого метода является получение информации о фазовом составе сплавов, кристаллической текстуре, остаточных напряжениях, плотности дислокаций.

В материаловедении также применяют метод *микрорентгеноспектрального анализа (МРСА)* для изучения распределения примесей и специально введенных элементов в сплавах. Метод МРСА определяет химический состав микрообластей на металлографическом шлифе, при этом достигается разрешение порядка микрометров (рис. 1.17).

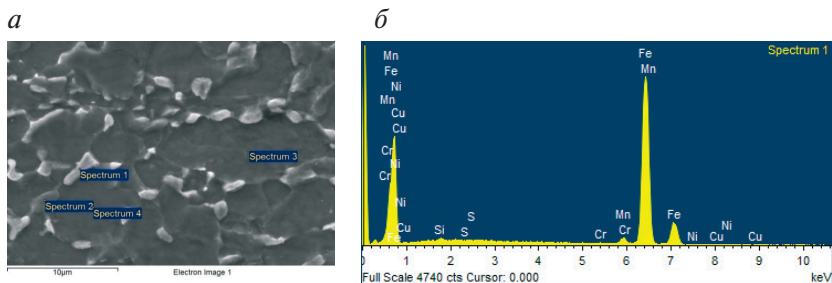


Рис. 1.17. Микрофотография образца (а)  
и локальный химический анализ (б)

Результаты исследования МРСА представлены ниже.

#### Результаты МРСА

Spectrum	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
Spectrum 1	0.33	0.00	0.00	2.69	96.27	0.47	0.25
Spectrum 2	0.30	0.11	0.00	2.10	97.11	0.00	0.38
Spectrum 3	0.17	0.00	0.16	1.79	97.17	0.23	0.48
Spectrum 4	0.31	0.10	0.00	1.82	97.49	0.28	0.00

В материаловедении нередко используют *физические методы исследования* (тепловые, объемные, электрические, магнитные), позволяющие косвенно судить о превращениях, протекающих в материалах и воздействующих на их структуру, по изменению физических свойств, например теплосодержания (*дифференциальный термический анализ*), объема (*дилатометрический метод*), электросопротивления, намагниченности насыщения и т. д.

## 2. Кристаллизация металлов

.....

**В** большинстве случаев металлы получают из жидкой фазы путем кристаллизации. При этом можно не только придавать отливкам соответствующую форму, но, управляя процессом кристаллизации, получать желаемую структуру металла. Процесс кристаллизации, как и всякое превращение одной фазы в другую, происходит путем возникновения небольших объемов новой фазы, так называемых зародышевых центров, и их последующего роста за счет исходной (материнской) фазы.

В результате рентгеноструктурного анализа Я. И. Френкелем и В. И. Даниловым было установлено, что атомы в жидком металле расположены не совершенно хаотично, как в газообразной фазе, и вместе с тем в их расположении нет той правильности, которая характеризует твердый металл. Силы межуатомного взаимодействия при переходе металла от твердого состояния к жидкому хотя и ослабевают, однако характер взаимодействия принципиально не меняют. Атомы в жидком металле, так же как и в твердом, не движутся свободно, а колеблются около некоторых положений равновесия. Однако в отличие от твердого кристаллического тела, в котором атомы совершают колебания около некоторых средних положений равновесия, правильно расположенных в пространстве и сохраняющихся в течение длительного периода времени, в жидком металле эти средние положения равновесия сами непрерывно перемещаются. Следовательно, правильное расположение атомов (ионов) в пространстве, характерное для твердого состояния, сохраня-

ется до некоторой степени и в жидком состоянии, однако здесь упорядоченное расположение атомов распространяется лишь на небольшие расстояния. Таким образом, в жидкости сохраняется только «ближний порядок» в расположении атомов, тогда как для твердого состояния характерен «дальний порядок», позволяющий проследить правильное расположение атомов на значительных расстояниях. Исследования показали, что при температурах, близких к затвердеванию, в небольших объемах жидкого металла образуются группировки атомов, располагающихся в порядке, приближающемся к порядку, свойственному твердому металлу. При определенных условиях такие группировки приобретают повышенную устойчивость и превращаются в центры кристаллизации (зародыши).

Для того чтобы управлять процессом кристаллизации, необходимо знать, от каких факторов зависят кристаллизационные параметры. Прежде чем рассматривать процесс кристаллизации, остановимся на некоторых положениях термодинамики, которые будут необходимы нам при изложении данного курса.

## 2.1. Некоторые понятия и положения термодинамики

.....

Компонентами называются вещества, образующие систему, взятые в минимальном числе, достаточном для ее образования. Фаза — это однородная часть гетерогенной системы, имеющая определенное строение, состав, обладающая своими термодинамическими свойствами и отделенная от других частей системы границей раздела. Свойства фаз при переходе через границу раздела меняются скачкообразно.

Системой называется тело (фаза) или совокупность тел (фаз), находящихся в состоянии равновесия. Все остальные тела — окружающая среда. Взаимодействия системы с окружающей средой могут быть различные: обмен теплотой, работой, веществом.

Термодинамическая система характеризуется тем, что она не обменивается с внешней средой веществом. Термодинамика занимается только такими свойствами системы, которые зависят от давления и температуры. Эти свойства называются термодинамическими.

Термодинамически равновесным состоянием системы называется такое состояние, которое может существовать неограниченное время и при этом не поддерживаться каким-либо внешним по отношению к системе процессом. Внутренняя энергия системы

$$U = G + TS,$$

где  $G$  — свободная энергия системы;  $TS$  — связанная энергия системы;  $T$  — абсолютная температура;  $S$  — энтропия (мера беспорядка движения частиц).

Свободной энергией системы  $G$  называется та часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу (при изотермическом равновесном процессе):

$$G = U - TS.$$

Связанная энергия  $TS$  представляет собой ту часть внутренней энергии системы, которая теряется в виде тепла и не может быть превращена в работу.

Согласно второму закону термодинамики в системе самопроизвольно могут протекать только такие процессы, которые приводят к понижению ее свободной энергии. При достижении термодинамического равновесия свободная энергия системы принимает минимальное значение.

Рассмотрим здесь одно важное правило — правило фаз Гиббса. Оно дает возможность определить степени свободы для системы, находящейся в состоянии равновесия. Под числом степеней свободы (вариантностью) системы понимается число внешних и внутренних факторов (температура, давление, концентрация), которые можно изменять, не нарушая равновесия



системы. Правило фаз может быть сформулировано следующим образом: число степеней свободы для термодинамической системы, находящейся в равновесии, равно разности между числом компонентов и фаз, увеличенной на количество внешних переменных факторов.

Внешними переменными факторами являются давление и температура. В металловедении изучаемые системы рассматриваются обычно при постоянном давлении (атмосферном). Следовательно, его можно не учитывать, и тогда число степеней свободы

$$C = K - \Phi + 1,$$

где  $K$  — число компонентов;  $\Phi$  — число фаз системы.

Не следует думать, что различные фазы должны обязательно находиться в различных агрегатных состояниях. Так, система, находящаяся в твердом состоянии, может состоять из нескольких фаз. То же самое можно сказать и о системе, находящейся в жидком состоянии.

Теперь воспользуемся правилом фаз для однокомпонентной системы. Расплавим какое-нибудь кристаллическое вещество, а затем будем его медленно охлаждать и строить термическую кривую (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Термическая кривая для чистого металла

Термической кривой называется кривая, построенная в координатах «Температура—время». Пока существовала одна жидкая фаза, число степеней свободы составляло

$$C = K - \Phi + 1 = 1 - 1 + 1 = 1.$$

Поэтому можно было понижать температуру, сохраняя жидкую фазу. В тот момент, когда в жидкой фазе возникнут и начнут расти кристаллики, т.е. появится вторая фаза, число степеней свободы станет равным нулю:

$$C = 1 - 2 + 1 = 0.$$

Система оказывается невариантной, и в равновесных условиях процесс кристаллизации протекает при постоянной температуре. Степень свободы появится лишь тогда, когда исчезнет одна из фаз, и только тогда сможет изменяться температура. Понижение температуры после температурной остановки как раз соответствует моменту полного исчезновения жидкой фазы.

### 2.2. Гомогенная (самопроизвольная) кристаллизация

.....

Кристаллизацией (затвердеванием) называется переход металла из жидкого состояния в твердое (кристаллическое). Кристаллизация возможна в условиях, когда система переходит к термодинамически более устойчивому состоянию с меньшей энергией Гиббса (свободной энергией)  $G$ , т.е. когда энергия Гиббса кристалла меньше, чем энергия Гиббса жидкой фазы.

Если превращение происходит с небольшим изменением объема, то

$$G = E - TS,$$

где  $E$  — полная энергия (внутренняя энергия фазы;  $T$  — абсолютная температура;  $S$  — энтропия.

Свободные энергии и жидкого и твердого состояния металлов и сплавов уменьшаются с повышением температуры (рис. 2.2). При достижении температуры  $T_0$  свободные энергии жидкого и твердого состояния равны. Температура  $T_0$  соответствует равновесной температуре кристаллизации (или плавления) данного вещества, при которой обе фазы (жидкая и твердая) могут сосуществовать одновременно. Процесс кристаллизации при этой температуре еще не начинается. Процесс кристаллизации развивается, если созданы условия, при которых возникает такая разность свободных энергий, когда свободная энергия твердого металла меньше, чем жидкого. Как видно из рис. 2.2, это возможно только тогда, когда жидкость охлаждена ниже точки  $T_0$ , например до температуры  $T_k$ .

Разность между температурами  $T_0$  и  $T_k$ , при которых может протекать процесс кристаллизации, носит название *степени переохлаждения*:

$$\Delta T = T_0 - T_k.$$

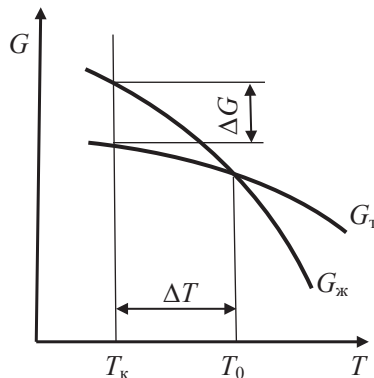


Рис. 2.2. Зависимость энергии Гиббса  $G$  (свободной энергии) металла в жидком и твердом состояниях от температуры

Процесс перехода металла из жидкого состояния в кристаллическое можно изобразить кривыми в координатах «Время—

температура». На рис. 2.3 приведены термические кривые охлаждения при кристаллизации металла с разной скоростью  $v$ . Сначала охлаждение металла в жидком состоянии сопровождается плавным понижением температуры и может быть названо простым охлаждением. При достижении температуры кристаллизации  $T_k$ , лежащей ниже температуры  $T_0$ , на кривой охлаждения появляется горизонтальная площадка, так как отвод теплоты в окружающую среду компенсируется выделяющейся при кристаллизации так называемой скрытой теплотой кристаллизации. По окончании кристаллизации, т. е. после полного перехода в твердое состояние, температура снова начнет снижаться, и твердое кристаллическое вещество охлаждается.

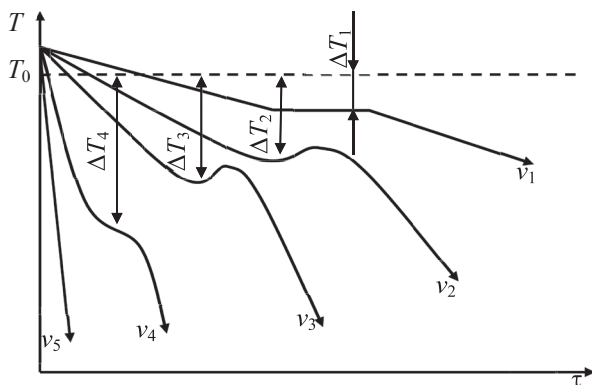


Рис. 2.3. Кривые охлаждения металла при кристаллизации  
( $v_1 < v_2 < v_3 < v_4 < v_5$ )

Как видно из кривых кристаллизации (рис. 2.3), чем больше скорость охлаждения, тем больше степень переохлаждения и тем ниже температура, при которой происходит процесс кристаллизации. Чем больше скорость охлаждения, тем больше величина переохлаждения. Для того чтобы полностью переохладить металл в жидком состоянии, требуются большие скорости охлаждения (миллионы и даже миллиарды градусов в секунду).

При таких скоростях охлаждения ( $v_5$  на рис. 2.3) металл затвердевает, не имея кристаллического строения. Такой металл называется аморфным или металлическим стеклом.

Чем чище жидкий металл, тем более он склонен к переохлаждению. При затвердевании очень чистых металлов степень переохлаждения  $\Delta T$  может быть очень велика. Однако чаще степень переохлаждения не превышает  $10...30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Процесс кристаллизации состоит из двух стадий: зарождения мельчайших частиц кристаллов (центров кристаллизации или зародышей) и роста кристаллов из этих центров.

При переохлаждении сплава ниже температуры  $T_0$  на многих его участках образуются устойчивые, способные к росту кристаллические зародыши (рис. 2.4).

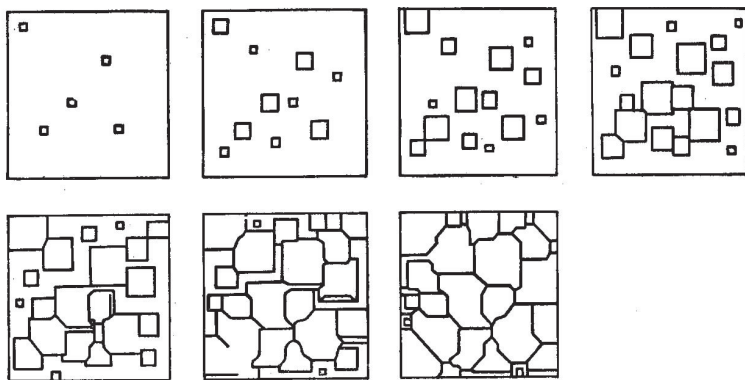


Рис. 2.4. Схема кристаллизации металла

Пока образовавшиеся кристаллы растут свободно, они имеют более или менее правильную геометрическую форму. Однако при столкновении растущих кристаллов их правильная форма нарушается, так как на этих участках рост граней прекращается. Рост продолжается только на тех направлениях, где есть свободный доступ «питающей» жидкости. В результате растущие кристаллы, имевшие сначала геометрически правильную

форму, после затвердевания получают неправильную внешнюю форму и поэтому называются *кристаллитами* или *зернами*.

Явления, протекающие в процессе кристаллизации, сложны и многообразны. Особенно трудно представить начальные стадии процесса, когда в жидкости образуется первый кристаллик или центр кристаллизации.

В жидком металле атомы не расположены хаотично, как в газообразном состоянии. И в то же время в их расположении нет той правильности, характерной для твердого кристаллического тела (рис. 2.5, *а*), в котором атомы сохраняют постоянство межатомных расстояний и угловых соотношений на больших расстояниях — *дальний порядок*.

В жидком металле (рис. 2.5, *б*) сохраняется лишь так называемый *ближний порядок*, когда упорядоченное расположение атомов распространяется на очень небольшое расстояние. Вследствие интенсивного теплового движения атомов ближний порядок динамически неустойчив. Микрообъемы с правильным расположением атомов, возникнув, могут существовать некоторое время, затем рассасываться и возникать вновь в другом элементарном объеме жидкости и т.д. С понижением температуры степень ближнего порядка и размер таких микрообъемов возрастают.

При температурах, близких к температуре плавления, в жидком металле возможно образование небольших группировок, в которых атомы упакованы так же, как в кристаллах. Такие группировки называются *фазовыми* (или гетерофазными) *флуктуациями* (рис. 2.5, *в*). В чистом от примесей жидком металле наиболее крупные гетерофазные флуктуации превращаются в зародыши (центры кристаллизации).

Рост зародышей возможен только при условии, если они достигли определенной величины, начиная с которой их рост ведет к уменьшению энергии Гиббса. В процессе кристаллизации энергия Гиббса системы, с одной стороны, уменьшается на  $V \cdot \Delta G_V$  вследствие перехода некоторого объема жидкого

металла в твердый, а с другой стороны, возрастает в результате образования поверхности раздела с избыточной поверхностной энергией, равной  $S\sigma$ . Общее изменение энергии Гиббса можно определить из выражения

$$\Delta G_{\text{общ}} = -V \cdot \Delta G_V + S\sigma,$$

где  $V$  — объем зародыша;  $\Delta G_V$  — разность энергий Гиббса жидкого и твердого металла (см. рис. 2.2);  $S$  — суммарная площадь поверхности кристаллов;  $\sigma$  — удельное поверхностное натяжение на границе жидкость—кристалл.

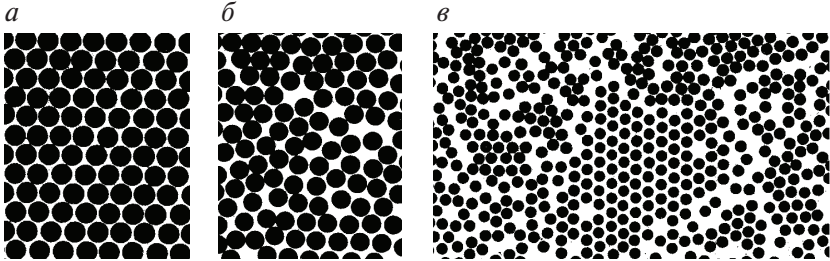


Рис. 2.5. Модель кристаллической (а) и жидкой (б, в) фаз металла

Чем меньше величина зародыша, тем выше отношение его поверхности к объему, а следовательно, тем большая часть общей энергии приходится на поверхностную энергию  $S$ . Изменение энергии Гиббса металла  $\Delta G_{\text{общ}}$  при образовании кристаллических зародышей в зависимости от их размера  $R$  и степени переохлаждения показано на рис. 2.6.

При образовании зародыша размером меньше  $R_K$ ,  $R_{K1}$ ,  $R_{K2}$ ,  $R_{K3}$ ,  $R_{K4}$  свободная энергия системы возрастает, так как приращение энергии Гиббса вследствие образования новой поверхности перекрывает ее уменьшение в результате образования зародышей твердого металла, т.е. объемной энергии Гиббса. Следовательно, зародыш размером меньше  $R_K$  расти не может и поэтому растворится в жидком металле. Если возникает за-

родыш размером более  $R_K$ , то он устойчив и способен к росту, так как при увеличении его размера энергия Гиббса системы уменьшается.

Минимальный размер зародыша  $R_K$ , способного к росту при данных температурных условиях, называется *критическим размером зародыша*, а сам зародыш *критическим* или *равновесным*.

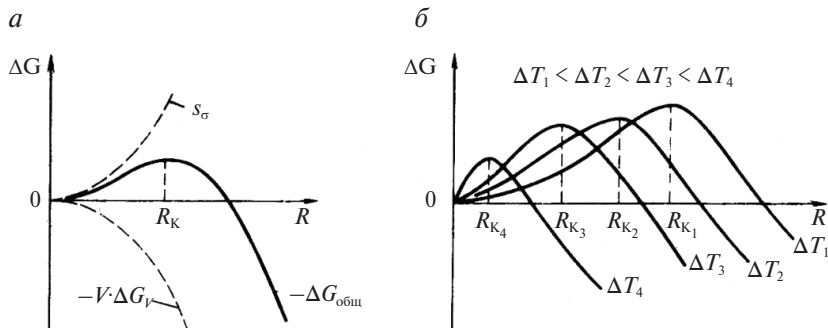


Рис. 2.6. Изменение энергии Гиббса при образовании зародышей кристалла в зависимости от их размера  $R$  (а) и степени переохлаждения  $\Delta T$  (б)

Величину критического зародыша можно определить из соотношения

$$R_K = 4\sigma/\Delta G_V.$$

При температуре, близкой к  $T_0$ , размер критического зародыша должен быть очень велик, а вероятность его образования мала. С увеличением степени переохлаждения величина  $\Delta G_V$  возрастает (см. рис. 2.2), а величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз изменяется незначительно.

Следовательно, с увеличением степени переохлаждения (или с понижением температуры кристаллизации) размер критического зародыша уменьшается и будет уменьшаться работа, необходимая для его образования. В связи с этим с увеличением степени переохлаждения, когда становятся способными к ро-



сту зародыши все меньшего размера, сильно возрастает число зародышей (центров) кристаллизации и скорость образования этих зародышей (см. рис. 2.6, б).

### 2.3. Число центров кристаллизации, скорость роста кристаллов

.....

Процесс кристаллизации может быть охарактеризован двумя параметрами: числом зародышевых центров, возникающих в единице объема за единицу времени ( $n$ ,  $\text{мм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ), т. е. скоростью образования зародышей и линейной скоростью их роста ( $c$ ,  $\text{мм}/\text{с}$ ), т. е. скоростью увеличения линейных размеров растущего кристалла в единицу времени. Величина этих параметров предопределяет не только скорость процесса кристаллизации, но и размер образующегося зерна. Действительно, если в единице объема за единицу времени возникает мало зародышевых центров, а скорость роста зародышей велика, то исходная материнская фаза будет израсходована прежде, чем успеют возникнуть последующие порции зародышевых центров. В этом случае закристаллизовавшееся вещество получится крупнозернистым. Конечный размер зерна при условии одинаковой степени переохлаждения по всему объему вещества зависит от соотношения скоростей зарождения и роста и может быть выражен следующей формулой:

$$D = K \sqrt{\frac{c}{n}},$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности.

Чем больше скорость образования зародышей и их роста, тем быстрее протекает процесс кристаллизации. При равновесной температуре кристаллизации  $T_0$  число зародышей и скорость их роста равны нулю, и поэтому кристаллизация не происходит (рис. 2.7).

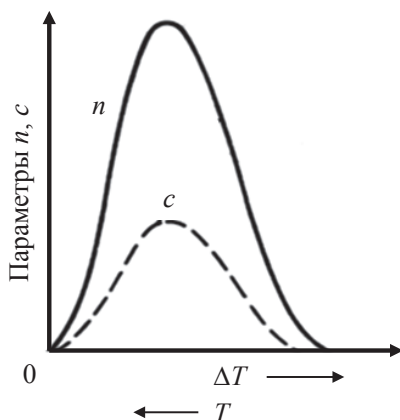


Рис. 2.7. Схема зависимости числа центров кристаллизации ( $n$ ) и линейной скорости роста ( $c$ ) от степени переохлаждения

При увеличении степени переохлаждения скорость образования зародышей и скорость их роста возрастают, а при определенной степени переохлаждения достигают максимума, после чего снижаются. С увеличением степени переохлаждения скорость образования зародышей, а следовательно, и их число возрастают быстрее, чем скорость их роста. Такой характер изменения  $n$  и  $c$  в зависимости от степени переохлаждения объясняется следующим. С повышением степени переохлаждения разность энергий Гиббса жидкого и твердого металлов  $\Delta G_v$  возрастает, что способствует повышению скорости кристаллизации, т. е. скорости образования зародышей и их роста (рис. 2.7). Однако для образования и роста зародышей требуется диффузионное перемещение атомов в жидком металле. В связи с этим при больших степенях переохлаждения (низких температурах) и при уменьшении скорости диффузии образование зародышей и их рост затруднены. Вследствие этого число зародышей и скорость их роста уменьшаются.

При очень низких температурах (большой степени переохлаждения) диффузионная подвижность атомов столь мала, что

большой выигрыш объемной энергии Гиббса при кристаллизации  $\Delta G_v$  оказывается недостаточным для образования кристаллических зародышей и их роста ( $n = 0, c = 0$ ). В этом случае после затвердения должно быть достигнуто аморфное состояние.

## 2.4. Величина зерна

.....

С увеличением степени переохлаждения параметр  $n$  увеличивается более интенсивно, чем параметр  $c$ , поэтому увеличение степени переохлаждения способствует получению более мелкого зерна. Однако размер зерна кристаллизующегося металла зависит не только от степени переохлаждения, которую, кстати, для чистых металлов (и тем более больших масс) удастся изменять в сравнительно узких пределах, но и от степени развития так называемой несамопроизвольной кристаллизации.

В жидком металле всегда имеются те или иные примеси в виде посторонних твердых частиц. В том случае, когда поверхностное натяжение на границе раздела фаз между зародышем и посторонней частицей меньше, чем поверхностное натяжение между зародышем и жидкой фазой, зародышу энергетически легче образоваться на такой частице. Эти частицы называются поверхностно-активными, а образование на них зародышевых центров — несамопроизвольной кристаллизацией.

Количество несамопроизвольно возникающих зародышевых центров зависит не только от количества и характера примесей, но и от температуры жидкого металла. Чем выше температура жидкого металла, тем больше растворяется посторонних твердых частиц, а следовательно, меньше образуется зародышевых центров и зерно получается более крупным. Поэтому незначительный нагрев жидкого металла, при котором сохраняется большое количество поверхностно-активных частиц, способствует получению мелкого зерна.

Для получения мелкого зерна в жидкий металл вводят специальные примеси. Этот процесс называется модифицированием. Существует два способа модифицирования. Первый заключается в том, что в расплав вводятся порошки тугоплавких веществ, которые при охлаждении способствуют интенсивному развитию несомопроизвольной кристаллизации и получению мелкого зерна. При втором способе в жидкий металл вводят растворимые добавки, снижающие поверхностное натяжение на границе раздела между твердой и жидкой фазами и тем самым облегчающие образование зародышевых центров.

Таким образом, размер зерна кристаллизующегося металла зависит от степени переохлаждения и от количества зародышевых центров, возникающих несомопроизвольным путем. При этом следует учитывать, что для чистых металлов обычно не удастся достигнуть значительных степеней переохлаждения, и поэтому ведущую роль играет второй фактор. В связи с тем что при кристаллизации сплавов удастся получать значительное переохлаждение, размер зерна сплавов может в сильной мере зависеть от степени развития как несомопроизвольной, так и самопроизвольной кристаллизации.

### 2.5. Строение слитка

.....

Условия отвода теплоты при кристаллизации значительно влияют на форму зерен. Кристаллы растут преимущественно в направлении, обратном отводу теплоты. Поэтому при направленном теплоотводе образуются вытянутые (столбчатые) кристаллы. Если теплота от растущего кристалла отводится во всех трех направлениях с приблизительно одинаковой скоростью, то формируются равноосные кристаллы.

Структура слитка зависит от многих факторов, основные из которых следующие: количество и свойства примесей в чи-

стом металле или легирующих элементов в сплаве, температура разливки, скорость охлаждения при кристаллизации, а также конфигурация, температура, теплопроводность, состояние внутренней поверхности литейной формы. На рис. 2.8 приведены схемы макроструктур слитков, полученных в простой вертикальной металлической форме.

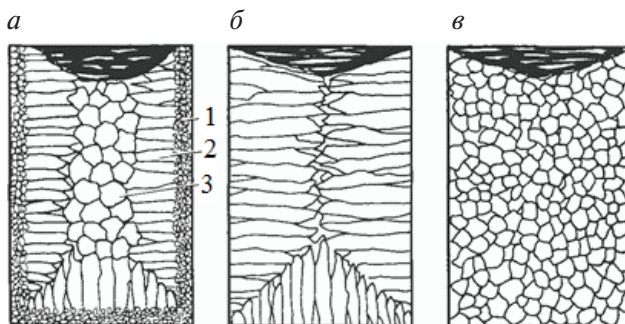


Рис. 2.8. Схемы макроструктур слитков:

*a* — типичная; *б* — транскристаллическая; *в* — однородная мелкозернистая

Типичная структура слитка сплавов состоит из трех зон (рис. 2.8, *a*). Жидкий металл переохлаждается прежде всего в местах соприкосновения с холодными стенками формы. Большая степень переохлаждения способствует образованию на поверхности слитка зоны 1 мелких равноосных кристаллов. Отсутствие направленного роста кристаллов этой зоны объясняется их случайной ориентацией, которая является причиной столкновения кристаллов и прекращения их роста. Ориентация кристаллов, в свою очередь, зависит от состояния поверхности формы (шероховатость, адсорбированные газы, влага) и наличия в жидком металле оксидов, неметаллических включений. Эта зона очень тонка и не всегда различима невооруженным глазом. Затем происходит преимущественный рост кристаллов, наиболее благоприятно ориентированных по отношению к теплоотводу. Так образуется зона 2 столбчатых кристаллов, расположенных нор-

мально к стенкам формы. Наконец, в середине слитка, где наблюдается наименьшая степень переохлаждения и не ощущается направленного отвода теплоты, образуются равноосные кристаллы больших размеров (зона 3).

Применяя различные технологические приемы, можно изменить количественное соотношение зон или исключить из структуры слитка какую-либо зону вообще. Например, перегрев сплавов перед разливкой и быстрое охлаждение при кристаллизации приводят к формированию структуры, состоящей практически из одних столбчатых кристаллов (рис. 28, б). Такая структура называется транскристаллической. Подобную структуру имеют слитки очень чистых металлов. Зона столбчатых кристаллов характеризуется наибольшей плотностью, но в месте стыка столбчатых кристаллов собираются нерастворимые примеси, и слитки с транскристаллической структурой часто растрескиваются при обработке давлением. Транскристаллическая структура, образуясь в сварных швах, уменьшает их прочность.

Низкая температура разливки сплавов, продувка жидкого металла инертными газами, вибрация, модифицирование приводят к уменьшению и даже исчезновению зоны столбчатых кристаллов и получению слитков со структурой, состоящей из равноосных кристаллов (рис. 2.8, в).

В верхней части слитка, которая затвердевает в последнюю очередь, концентрируется усадочная раковина. Под усадочной раковиной металл получается рыхлым, в нем содержится много усадочных пор. Часть слитка с усадочной раковиной и рыхлым металлом отрезают.

Наконец, качественная структура формируется при непрерывной разливке. В этом случае жидкий металл поступает из печи через специальное устройство непосредственно в водоохлаждаемый кристаллизатор, а затвердевший металл непрерывно вытягивается с противоположного конца кристаллизатора. При этом литой металл отличается высокой пластичностью и мелкозернистой структурой, приближаясь по качеству к деформированному

металлу. Применение этого способа разливки позволяет автоматизировать и механизировать технологический процесс, сократить производственные площади, полностью исключить применение изложниц, разгрузить обжимное оборудование, облегчить труд обслуживающего персонала, увеличить выход годного металла вследствие заполнения жидким металлом усадочной раковины. Все это приводит к уменьшению себестоимости металла.

## 2.6. Дендритный способ кристаллизации металлов

.....

Металлы и их сплавы кристаллизуются особым способом. Эта особенность заключается в том, что каждый кристалл вырастает как бы не из одного зародышевого центра. От возникающих зародышевых центров по трем направлениям, пересекающимся под прямыми углами, в жидкую фазу вырастают кристаллические ветви. Они называются осями первого порядка. От этих ветвей также под прямыми углами образуются новые поперечные оси — оси второго порядка, от них могут возникать оси третьего порядка и т. д. (рис. 2.9, *а*). При кристаллизации в жидкой фазе возникает множество таких древовидных образований — дендритов, на которых кристаллизуется жидкая фаза, находящаяся между ветвями дендритов.

Если в процессе кристаллизации дендрит лишается питания жидкой фазой (что, например, имеет место в зоне усадочной раковины), то можно отчетливо наблюдать его строение. Иногда дендритная форма кристаллов наблюдается на поверхности затвердевшего металла (рис. 2.9, *б*). Это обычно бывает при малых скоростях охлаждения, когда образуются крупные кристаллы. Если такую поверхность отшлифовать и протравить, то дендритный рисунок исчезает и на месте каждого дендрита (или двух, трех прилегающих друг к другу и одинаково ориентированных дендритов) выявляется зерно.

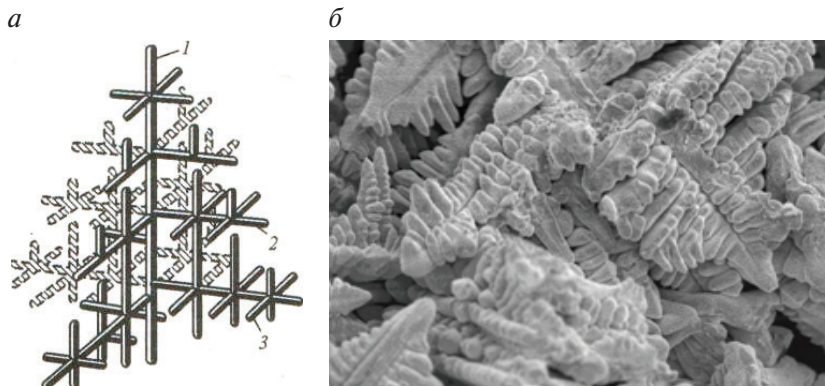


Рис. 2.9. Дендриты:

*а* — схема строения (*1–3*— оси соответственно первого, второго, третьего порядков); *б* — на поверхности разрушения

Вследствие дендритного способа кристаллизации примеси, имеющиеся в металле, всегда скапливаются не только в местах стыка различно ориентированных дендритов, т. е. по границам зерен, но и в междоусных пространствах, т. е. внутри зерен. Образование множества дендритов затрудняет поступление свежих порций жидкой фазы в междоусные пространства, и там при затвердевании вследствие уменьшения объема образуются мелкие усадочные раковинки, называемые микропорами.

Таким образом, вследствие дендритного способа кристаллизации в металле всегда есть не только межкристаллические, но и внутрикристаллические поры. Поры малых и микроскопических размеров обычно свариваются при достаточно высокой температуре в процессе горячей пластической деформации, и поэтому они не опасны. Крупные поры часто не свариваются, заметно ослабляя металл не только в литом, но и в ковном (прокатанном) состоянии. Сварка пор особенно затрудняется в том случае, когда их поверхность обогащена посторонними примесями, а тем более окислами. Следует также учитывать,



что при затвердевании из металла выделяются растворенные в нем газы, образуя газовые пузырьки.

Причины дендритного способа кристаллизации окончательно не выяснены. По мнению А. А. Бочвара, наиболее существенную роль здесь играют два фактора: наличие примесей и выделение скрытой теплоты кристаллизации. В процессе роста зародыша концентрация примесей в прилегающей к нему жидкой фазе увеличивается, так как зародыш растет за счет присоединения к себе атомов металла. Это затрудняет питание зародыша «строительным материалом». В таких условиях он выбрасывает во все стороны ветви. Это облегчает питание кристалла и способствует рассасыванию примесей в жидкой фазе.

Кроме того, большое значение имеет отвод теплоты кристаллизации, выделяющейся на поверхности растущего кристалла. Главным видом передачи теплоты в жидкости являются конвекционные токи. Такие токи полнее омывают и, следовательно, лучше отводят теплоту от разветвленного кристаллического образования, чем от плоских поверхностей. Значит, образование кристаллических ветвей обеспечивает наиболее благоприятные условия отвода теплоты кристаллизации.

## 2.7. Усадочная раковина

.....

При затвердевании все металлы (за исключением висмута) уменьшают свой объем. Уменьшение объема при кристаллизации называется усадкой. Общая усадка складывается из рассредоточенной усадки — микропористости (меж- и внутридендритной) и сосредоточенной (усадочной раковины). Усадка является неизбежным следствием процесса кристаллизации, и ее нельзя исключить. Однако в зависимости от условий кристаллизации можно изменять соотношение между сосредоточенной и рассредоточенной усадкой. Изменяя усло-

вия кристаллизации, можно изменять величину, форму, объем и месторасположение усадочной раковины.

Нужно отметить, что усадочная раковина образуется там, где застывают последние порции жидкого металла. Для того чтобы получить в слитке одну сосредоточенную усадочную раковину, а не несколько раковин, вытянутых по высоте слитка (рис. 2.10), изложницу делают нецилиндрической формы, расширяющейся кверху. В этом случае процесс затвердевания заканчивается в верхней части слитка и там образуется усадочная раковина.

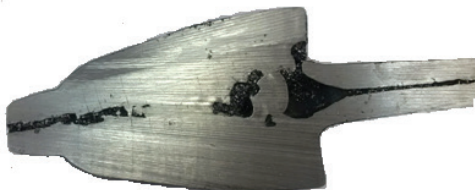


Рис. 2.10. Усадочная раковина, вытянутая вдоль оси слитка

Для того чтобы сосредоточить усадочную раковину вверху слитка, замедляют скорость охлаждения верхней части отливки, применяя либо «утепленную надставку» (прибыль), либо искусственный разогрев жидкого металла в верхней части изложницы. Для удаления усадочной раковины отрезают верхнюю часть слитка или часть прокатанной заготовки.

Следует учитывать, что объем усадочной раковины зависит от температуры жидкого металла и скорости отливки. С повышением температуры жидкого металла и возрастанием скорости отливки увеличивается объем усадочной раковины. Чем больше металла успеет закристаллизоваться к моменту заполнения изложницы, тем, очевидно, меньше будет объем усадочной раковины, поэтому увеличение скорости охлаждения отливки способствует уменьшению объема усадочной раковины.

### 3. Двойные сплавы

.....

Сплавом называют сложный металл, полученный смешением, чаще всего в жидком состоянии, нескольких элементов. Не все элементы, входящие в состав сплава, обязательно должны быть металлами. Так, например, латунь получается сплавлением меди с цинком, а сталь — сплавлением железа с углеродом. Сплавы применяются в технике значительно чаще, чем чистые металлы, потому что обладают большим многообразием свойств и превосходят в ряде случаев чистые металлы по уровню ряда свойств.

Элементы, из которых получен сплав, называют компонентами. Сплав считается двойным, если он получен из двух компонентов, и тройным, если — из трех. Многие сплавы состоят из большого числа компонентов, однако в ряде случаев можно принять в качестве главных составляющих два или три элемента, которые в большей степени влияют на превращения в сплаве и его окончательные свойства. Такие сплавы условно принимают за двойные или тройные (сталь, чугун, дуралюмин и др.).

Сплавы при различных температурах могут находиться в жидком или твердом состоянии. При охлаждении жидкого сплава в нем будет происходить кристаллизация, т. е. выделение кристаллических образований (зерен, кристаллитов).

В застывшем сплаве при его охлаждении могут происходить дальнейшие превращения, в результате которых возможно появление новых кристаллических образований. Жидкий сплав компонентов, а также выделяющиеся при кристаллизации зерна (кристаллиты) являются *фазами*. Под фазой понимают од-

нородную часть, имеющую определенный химический состав, одинаковое агрегатное состояние и отделенную от других частей системы поверхность раздела. Фаза может состоять из одного, двух и многих компонентов. Рассмотрим основные типы фаз, образующиеся в сплавах.

## 3.1. Фазы в сплавах

.....

Большинство сплавов при высоких температурах образуют однородную жидкую фазу. Она является раствором всех взятых компонентов, атомы которых непрерывно и легко меняют свое взаимное расположение.

Некоторые компоненты при сплавлении образуют не одну, а две разные по химическому составу несмешивающиеся жидкие фазы (медь—свинец, цинк—свинец, алюминий—натрий). Наконец, в металлургии известны случаи, когда два металлических компонента вообще не сплавляются друг с другом в жидком состоянии (железо—свинец, железо—висмут).

При кристаллизации жидкого сплава в зависимости от вида взаимоотношения компонентов могут выделиться такие кристаллические фазы, как твердые растворы, исходные компоненты, химические соединения, промежуточные фазы.

**Твердые растворы.** Являются самой распространенной фазой в сплавах.

Твердым раствором называется такая кристаллическая фаза переменного состава, в которой атомы растворенного элемента частично замещают атомы растворителя в его кристаллической решетке или располагаются в промежутках между ними. Твердый раствор представляет собой однородную фазу, в структуре которой нельзя увидеть зерен взятых компонентов. Здесь все зерна одинаковы по кристаллическому строению и химическому составу и состоят из атомов обоих компонентов (рис. 3.1).

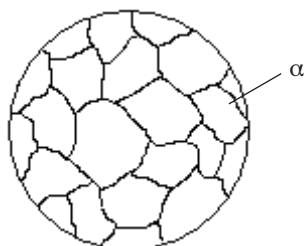


Рис. 3.1. Микроструктура сплава  $\alpha$  твердого раствора из компонентов  $A$  и  $B$

В результате рентгеноструктурного анализа обнаруживаются линии одной кристаллической решетки, присущей основному металлу (растворителю).

Твердые растворы по характеру своего образования делятся на растворы замещения, внедрения и вычитания.

При образовании *твердых растворов замещения* атомы растворенного компонента замещают атомы металла-растворителя в его кристаллической решетке (рис. 3.2,  $a$ ).

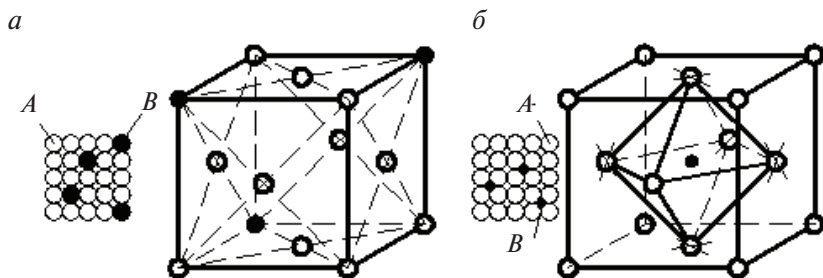


Рис. 3.2. Кристаллическая решетка твердого раствора:

$a$  — замещения;  $b$  — внедрения;

○ — атомы компонента  $A$ ; ● — атомы компонента  $B$

Последовательность замещения атомов при увеличении концентрации растворенного компонента бывает произвольная, и не в каждой кристаллической ячейке замещается одинаковое

число атомов (особенно при малых концентрациях растворенного компонента). Если размеры атомов растворенного компонента больше размеров атомов металла-растворителя, то параметр кристаллической решетки увеличивается. При обратном соотношении размеров атомов параметр решетки уменьшается. Таким образом, замеряя средние значения параметра решетки твердого раствора, можно получить представление о концентрации растворенного компонента.

При образовании *твердых растворов внедрения* атомы растворенного компонента располагаются в промежутках между атомами растворителя (рис. 3.2, б). Чем меньше размеры атомов растворенного компонента и чем больше промежутки между атомами растворителя, тем выше может быть концентрация растворенного компонента в твердом растворе внедрения. Обычно твердые растворы внедрения образуются в результате взаимодействия металлов переходных групп с четырьмя элементами — углеродом, азотом, водородом и бором, обладающими малыми размерами атомов. При образовании твердого раствора внедрения параметр кристаллической решетки увеличивается.

*Твердые растворы вычитания* образуются только на базе химических соединений и характеризуются тем, что при добавлении одного из компонентов его атомы занимают определенные места в кристаллической решетке, в то время как некоторые места, где должны располагаться атомы другого компонента, оказываются незаполненными (рис. 3.3). В сплавах нередко образуются твердые растворы одновременно двух типов: замещения и внедрения. Так, в марганцовистой стали атомами марганца замещаются некоторые атомы железа в его кристаллической решетке, а атомы углерода располагаются между атомами железа и марганца.

В зависимости от пределов возможного растворения одного компонента в другом твердые растворы делятся на растворы с неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов.

Если компоненты могут замещать один другого в кристаллической решетке в любых количественных соотношениях, то образуется непрерывный ряд твердых растворов.

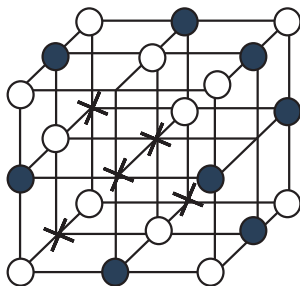


Рис. 3.3. Кристаллическая решетка твердого раствора вычитания:

○ — атомы компонента *A*; ● — атомы компонента *B*;  
× — вакантный узел решетки

*Твердые растворы с неограниченной растворимостью компонентов* образуются в том случае, если кристаллические решетки компонентов однотипны (Au—Ag, Au—Cu, K—Rb, Cu—Ni, N—Fe и др.), а размеры атомов близки друг к другу (разница не должна превышать 15%). Было замечено, что неограниченная растворимость в твердом состоянии наблюдается главным образом у элементов, близко расположенных друг к другу в Периодической системе элементов Менделеева. Перечисленные выше условия совершенно обязательны для возникновения твердых растворов с неограниченной растворимостью компонентов, но часто этого бывает недостаточно. Есть немало примеров, когда для некоторых пар компонентов эти условия соблюдаются, а неограниченная растворимость их в твердом состоянии не обеспечивается (цинк—кадмий, медь—серебро, кобальт—золото и др.).

Гораздо чаще встречаются случаи *ограниченной растворимости компонентов* в твердом состоянии. Такие твердые растворы могут образовываться методом замещения и внедрения,

в то время как растворы с неограниченной растворимостью компонентов — только методом замещения. Ограниченная растворимость в твердом состоянии одного компонента в другом зависит от температуры: чаще всего уменьшается с ее понижением. В сплавах-латунях растворимость цинка в меди увеличивается с понижением температуры.

В зависимости от природы компонентов, химического состава и температуры в сплаве могут образоваться несколько разных твердых растворов с ограниченной растворимостью. В металловедении различные твердые растворы принято обозначать буквами греческого алфавита:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  и т.д.

Ранее было отмечено, что при образовании твердых растворов замещения постепенная замена одних атомов другими происходит без какой-либо закономерности, произвольно. В этом случае наблюдается неупорядоченность в распределении атомов в кристаллической решетке раствора. Однако встречаются и другие случаи, когда атомы каждого компонента в решетке твердого раствора занимают вполне определенные места. Такие растворы называют упорядоченными. Например, в сплавах меди с золотом (при атомной концентрации 75 % меди и 25 % золота) атомы золота занимают углы гранецентрированной кубической ячейки кристаллической решетки, а атомы меди — места в центре всех граней (рис. 3.4).

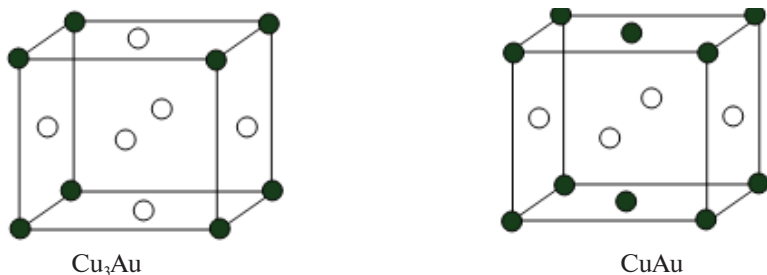


Рис. 3.4. Кристаллическая решетка упорядоченного твердого раствора меди с золотом:

○ — Cu; ● — Au



Поскольку на одну элементарную ячейку раствора приходится 1 атом золота  $\left(\frac{1}{8} \cdot 8 = 1\right)$  и 3 атома меди  $\left(\frac{1}{2} \cdot 6 = 3\right)$ , то этот упорядоченный твердый раствор напоминает химическое соединение  $\text{Cu}_3\text{Au}$ .

В фазе  $\text{CuAu}$  атомы  $\text{Cu}$  и  $\text{Au}$  заполняют чередующиеся атомные плоскости.

Некоторые твердые растворы, неупорядоченные при повышенных температурах, становятся упорядоченными при низких температурах. Нагрев выше определенной температуры снова переводит твердый раствор в неупорядоченное состояние. В этих явлениях важно то, что в упорядоченном твердом растворе по сравнению с неупорядоченным возрастают твердость, предел упругости и предел прочности. Заметно увеличивается также электропроводность и уменьшается электросопротивление. Нагрев и холодная пластическая деформация вызывают разупорядочение сплава.

**Жидкая фаза.** При кристаллизации жидкой фазы сплава могут выделяться зерна *исходных компонентов*, образующих в структуре какую-то механическую смесь (рис. 3.5).

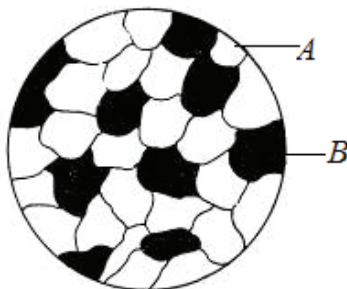


Рис. 3.5. Микроструктура сплава, состоящего из смеси зерен компонентов  $A$  и  $B$

Следует отметить, что представление о выделении зерен компонентов в «чистом» виде является чаще всего условным,

когда растворимость одного компонента в другом оказывается настолько малой, что ею можно пренебречь при построении диаграммы состояния. Рентгеноструктурный анализ такого сплава обнаруживает линии кристаллических решеток обоих компонентов.

Наряду с граничными твердыми растворами во многих сплавах образуются промежуточные фазы, которые могут обладать свойствами, значительно отличающимися от свойств компонентов. Более сильная химическая связь между атомами компонентов промежуточных фаз обуславливает возникновение решетки иного строения, чем у компонентов.

Строение промежуточных фаз определяется: 1) соотношением размеров атомов; 2) валентностью компонентов; 3) расположением компонентов в таблице Менделеева.

При кристаллизации жидкой фазы сплавов нередко образуются *химические соединения* компонентов. Они характеризуются тем, что имеют свою кристаллическую решетку, отличную от решеток исходных компонентов. Химические соединения обладают особыми физическими, механическими и другими свойствами, т. е. проявляют себя в сплавах как самостоятельные новые компоненты. Как правило, химические соединения в металлических сплавах тугоплавки и тверды. Замечено, что они чаще всего образуются в сплавах между элементами, далеко расположенными друг от друга в Периодической системе элементов Менделеева. При образовании химических соединений во взаимодействие вступает определенное число атомов одного (например,  $A$ ) и другого компонента ( $B$ ), поэтому состав такого соединения можно выразить формулой  $A_m B_n$ , где  $m$  и  $n$  — целые простые числа. Лишь немногие из химических соединений, образующихся в металлических сплавах, имеют формулу, подчиняющуюся правилу валентности. Такие соединения ( $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Sn$ ,  $Mg_3Sb_2$  и др.) обычно не образуют твердых растворов.

Большую группу фаз, встречающихся в сплавах, относят к числу промежуточных, так как они занимают промежуточ-

ное место между твердыми растворами и химическими соединениями, будучи чем-то сходными с теми и другими. Из числа промежуточных фаз отметим электронные соединения и фазы внедрения.

Многие металлы при своем сплавлении образуют *электронные соединения*. Они возникают в сплавах между одновалентными (Cu, Ag, Au, Li, Na) или переходными металлами (Mn, Fe, Co и др.), с одной стороны, и простыми металлами с валентностью от 2 до 5 (Be, Mg, Zn, Cd, Al, Sn и др.) — с другой. Эти соединения характеризуются определенной электронной концентрацией — отношением числа валентных электронов к общему числу атомов соединения.

Встречаются электронные соединения с электронной концентрацией  $\frac{3}{2}$ ,  $\frac{21}{13}$ ,  $\frac{7}{4}$ . Первая фаза обычно обозначается как  $\beta$ ,

вторая —  $\gamma$ , третья —  $\epsilon$ . Каждая из них обладает переменным составом, т. е. растворяет в избытке исходные компоненты. Характерно для этих фаз также то, что все они имеют свои определенные кристаллические решетки:  $\beta$ -фаза — объемно-центрированную кубическую решетку;  $\gamma$ -фаза — сложную кубическую решетку;  $\epsilon$ -фаза — гексагональную решетку. Примерами таких соединений могут быть в латунях (сплав Cu—Zn):  $\beta$  — CuZn,  $\gamma$  — Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>,  $\epsilon$  — CuZn<sub>3</sub>; в бронзах (сплав Cu—Sn):  $\beta$  — Cu<sub>5</sub>Sn,  $\gamma$  — Cu<sub>31</sub>Sn<sub>8</sub>,  $\epsilon$  — Cu<sub>3</sub>Sn.

При подсчете электронной концентрации соединений необходимо принимать во внимание то, что атом меди вносит один валентный электрон, цинка — два, олова — четыре. Каждая из этих фаз имеет свою определенную кристаллическую решетку и определенное соотношение атомов, что делает их похожими на химические соединения. Однако тот факт, что электронные соединения в то же время являются фазами переменного состава, делает их сходными с твердыми растворами. В электронных соединениях может наблюдаться явление упорядочения.

**Промежуточные фазы (фазы внедрения).** Они образуются между металлами переходных групп и металлоидами с малым атомным радиусом (углерод, азот, водород, бор), когда отношение атомного радиуса металлоида к атомному радиусу металла равно или менее 0,59. Если это отношение больше 0,59, то подобная фаза не относится к фазам внедрения и не имеет их специфических свойств и особого строения, например карбиды хрома, марганца и железа. При образовании фаз внедрения кристаллическая решетка металла изменяется (происходит перекристаллизация), что отличает эти фазы от твердых растворов внедрения, в которых решетка остается неизменной, присущей основному компоненту — растворителю.

Фазы внедрения, несмотря на значительный процент металлоида, обладают типичными металлическими свойствами. Наиболее важным свойством фаз внедрения является их очень высокая твердость, поэтому некоторые из них (например, карбиды вольфрама и титана) находят широкое применение при изготовлении твердых сплавов. Фазы внедрения образуют твердые растворы вычитания с избытком металлических атомов. Соотношение числа атомов металла и металлоида, входящих в фазы внедрения, удовлетворяет простым химическим формулам:  $\text{MX}_2$ ,  $\text{MX}$ ,  $\text{M}_2\text{X}$  и  $\text{M}_4\text{X}$ , где М — металл, Х — металлоид.

Таким образом, фазы внедрения имеют сходство как с химическими соединениями, так и с твердыми растворами, поэтому их, как и электронные соединения, относят к разряду промежуточных фаз. Отметим, что и упорядоченные твердые растворы также можно отнести к числу промежуточных фаз.

Сплавы при комнатной температуре могут состоять из одной кристаллической фазы или из смеси разных фаз. Окончательные свойства сплава (например, механические) зависят от физической природы, химического состава и количества присутствующих фаз, а также от внешней формы, степени измельчения и взаиморасположения этих фаз, т. е. от структуры сплава. Поэтому понятна вся важность изучения превращений,

совершающихся при кристаллизации сплавов, и закономерно-стей формирования их структуры.

**Фазы Лавеса.** Эти фазы имеют формулу  $AB_2$  и образуются между компонентами типа  $A$  и  $B$  при отношении атомных диаметров  $D_A/D_B \approx 1,2$  (чаще  $1,1 \dots 1,6$ ). Фазы Лавеса имеют плотноупакованную кристаллическую решетку гексагональную ( $MgZn_2$  и  $MgNi_2$ ) или гранецентрированную кубическую ( $MgCu_2$ ). К фазам Лавеса относятся  $AgBe_2$ ,  $CaAl_2$ ,  $TiBe_2$ ,  $TiCr_2$  и др. (тип  $MgCu_2$ ) или  $BaMg_2$ ,  $MoBe_2$ ,  $TiMn_2$  и др. (тип  $MgZn_2$ ).

Кроме рассмотренных металлических соединений, существует и ряд других, например фазы со структурой никель-арсенида  $NiAs$ , а также фазы, обозначаемые  $\sigma$ ,  $\lambda$ ,  $\delta$ ,  $\mu$ ,  $S$ ,  $T$ ,  $W$  и т. д.

## 3.2. Диаграммы состояния систем

.....

Диаграммы состояния отображают взаимодействие компонентов в сплавах, описывают фазовый состав любого сплава при любой температуре и дают возможность изучить процессы превращений в сплавах при их нагреве и охлаждении.

Процессы кристаллизации и дальнейшие превращения в твердом состоянии подчиняются правилу фаз Гиббса, рассмотренному ранее. На основании правила фаз, примененного к изучаемому сплаву, можно не только устанавливать вариантность системы (число степеней свободы —  $C$ ), но и определять число фаз ( $\Phi$ ) или число компонентов ( $K$ ) сплава. Применение правила фаз будет показано далее на конкретных примерах при изучении различных диаграмм состояния.

Диаграмма состояния двойного сплава (рис. 3.6) строится в системе прямоугольных координат, где по вертикальной оси наносится температура, а по горизонтальной — концентрация компонентов в весовых (иногда в атомных) процентах.

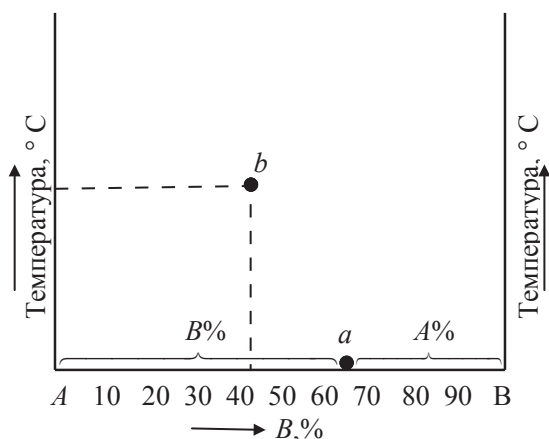


Рис. 3.6. Определение концентрации компонентов и температуры в фигуративных точках *a* и *b*

В левом углу диаграммы на рис. 3.6 находится 100 % одного компонента (*A*), а в правом — 100 % другого компонента (*B*). Сплав в точке *a* состоит из 35 % *A* и 65 % *B*. Любая точка, взятая на диаграмме, называется фигуративной. Фигуративная точка *b* определяет химический состав (концентрацию компонентов) и температуру сплава путем проекции этой точки на соответствующие оси диаграммы.

Для построения диаграммы состояния необходимо определить критические точки фазовых превращений для выбранных сплавов (например, начала и конца кристаллизации жидкой фазы). Эти точки могут быть установлены разными методами исследования, например термическим. На рис. 3.7 схематически представлены термические кривые охлаждения различных жидких фаз.

В зависимости от типа взаимоотношений взятых компонентов и концентрации сплава эти термические кривые могут иметь различный вид, но на каждой диаграмме точка *l* означает начало кристаллизации, а точка *s* — конец кристаллизации жидкой фазы.

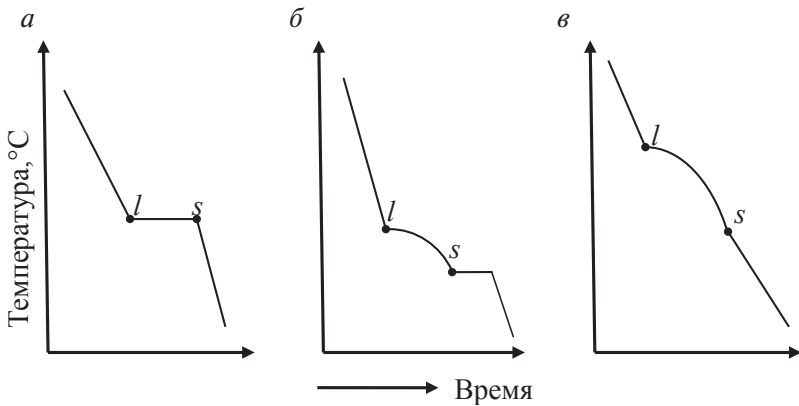


Рис. 3.7. Термические кривые охлаждения:

*a* — чистый металл; *б* — сплав свинца с сурьмой; *в* — сплав меди с никелем

Если через все однозначные критические точки разных сплавов одной системы провести общие линии, то получим диаграмму состояния. Каждая диаграмма представляет собой одну или несколько сопряженных между собой пар кривых, которые указывают на фазы, находящиеся друг с другом в равновесии. Равновесным состоянием двух или более фаз считается такое состояние, когда при данной температуре и длительной выдержке во времени не происходит изменений числа фаз, их природы и весовых количеств. Последовательно рассмотрим несколько типов диаграмм состояния, характеризующих различные взаимоотношения компонентов и возможные фазовые превращения в сплавах. Во всех случаях предполагается, что в жидком состоянии оба компонента образуют однородную жидкую фазу.

Одна из простейших диаграмм состояния приведена на рис. 3.8. Здесь линия ликвидуса — геометрическое место всех точек, которые определяют температуру начала кристаллизации сплавов (*ликва* по латыни означает жидкий), а линия солидуса — геометрическое место точек, определяющих темпе-

ратуру конца кристаллизации сплавов (*солид* — твердый). Эти линии разделяют диаграммы состояния на области с различным фазовым составом.

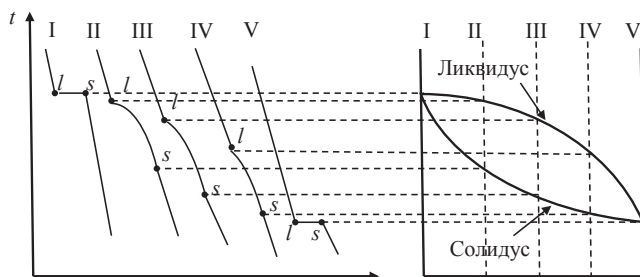


Рис. 3.8. Схема построения диаграммы состояния

Положение линий на диаграмме зависит от скорости охлаждения сплавов, поэтому температуры критических точек при построении диаграмм состояния определяют при медленных охлаждениях или нагревах. Такие диаграммы называют равновесными. Левая крайняя точка на горизонтальной оси соответствует 100 % содержанию одного компонента. Процентное содержание второго компонента откладывается по этой оси слева направо. Правая крайняя точка соответствует 100 % второго компонента. Экспериментально построенные диаграммы состояния проверяют по правилу фаз, дающему возможность теоретически обосновать направление протекания процессов превращения для установления равновесного состояния системы.

Общие закономерности существования устойчивых фаз, отвечающих условиям равновесия, в математической форме выражаются правилом фаз (правилом Гиббса). Оно дает возможность предсказать и проверить процессы, происходящие в сплавах при нагреве и охлаждении; показывает, происходит ли процесс кристаллизации при постоянной температуре или в интервале температур, и указывает, какое число фаз может одновременно существовать в системе.



Поскольку диаграммы состояния обычно строят при постоянном (атмосферном) давлении, то правило фаз выражается следующим уравнением:

$$C = K + 1 - \Phi,$$

где  $C$  — число степеней свободы (или вариантность системы);  $K$  — число компонентов в системе;  $\Phi$  — число фаз.

*Число степеней свободы* — это число независимых переменных внутренних (состав фаз) и внешних (температура, давление) факторов, которые можно изменять без изменения числа фаз, находящихся в равновесии.

Из правила фаз следует, что в двойной системе при постоянном давлении не может одновременно существовать более трех фаз. Это возможно при  $C = 0$  ( $\Phi = 2 + 1$ ). Три фазы могут существовать только при определенных составе фаз и температуре. Если в двойной системе число фаз больше трех, это значит, что сплав не находится в равновесном состоянии либо неправильно определено число фаз или компонентов. Для однофазного состояния правило фаз не применяют.

### **3.2.1. Диаграмма состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы**

Полная взаимная растворимость в твердом состоянии возможна тогда, когда оба компонента имеют одинаковые кристаллические решетки и атомные диаметры компонентов мало отличаются по размерам. Такая диаграмма имеет простой вид (рис. 3.9) и состоит из двух линий — ликвидуса и солидуса, пересекающихся между собой в точках кристаллизации чистых компонентов  $A$  и  $B$ . Все сплавы затвердевают в некотором интервале температур ( $C = 1$ ).

Рассмотрим затвердевание одного из сплавов этой системы состава  $x_c$ . Жидкий раствор при температуре  $t_1$  начинает кри-

сталлизоваться. Можно предположить, что выпадающие кристаллы должны быть того же состава, что и жидкость. Однако из жидкого раствора состава  $x_c$  при температуре  $t_1$  начинают выпадать кристаллы, сильно обогащенные более тугоплавким компонентом  $B$ . При дальнейшем охлаждении до температуры  $t_2$  в равновесии с жидкостью составом  $x_a$ , обогащенной компонентом  $A$ , будут находиться кристаллы твердого раствора составом  $x_b$ . При медленном охлаждении, а это необходимое условие для получения равновесных состояний, компонент  $A$  из жидкости диффундирует в кристаллы составом  $x_e$ , и они изменяют состав до  $x_b$ . К концу затвердевания при температуре  $t_3$  все кристаллы будут иметь одинаковый состав  $x_c$ .

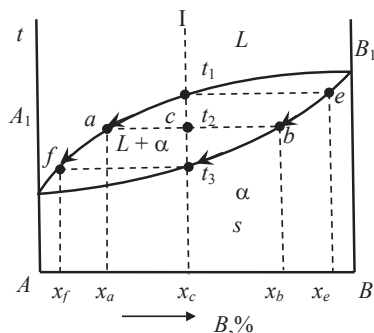


Рис. 3.9. Диаграмма состояния сплавов (компоненты полностью растворимы в жидком и твердом состояниях)

На диаграмме утолщенными линиями показано, как изменяется состав жидкого и твердого растворов в процессе кристаллизации от температуры  $t_1$  до  $t_3$ . В процессе кристаллизации изменяется не только состав, но и количественное соотношение жидкой и твердой фаз.

После окончания кристаллизации должна наблюдаться однофазная структура.

Химический состав выделяющихся кристаллов по мере снижения температуры изменяется по линии солидуса от  $x_e$

до  $x_c$ . В это же время состав жидкой фазы изменяется по линии ликвидуса от  $x_c$  до  $x_f$ , что дает основание сформулировать правила определения состава фаз (правило концентраций) и количественного соотношения фаз (правило отрезков). Для определения концентрации компонентов в двух фазах через точку (рис. 3.9), характеризующую состояние сплава, проводят горизонтальную линию (коноду) до пересечения с линиями, ограничивающими данную область; проекции точек пересечения ( $a$  и  $b$ ) на горизонтальную ось диаграммы покажут составы фаз ( $x_a$  и  $x_b$ ). Отрезки этой линии (коноды) между точкой  $c$  и точками  $a$  и  $b$ , определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз:

$$L_a/\alpha_b = bc/ac.$$

Эти правила справедливы для любой двухфазной области диаграммы состояния и не имеют смысла в однофазной области. Используя их и привлекая еще дополнительно правило фаз, можно «прочитать» любую сложную диаграмму, состоящую из большого числа ветвей и областей.

Диаграммы такого типа характерны для сплавов систем Ni—Cu, Ag—Au, Mo—V, Mo—W и др. (рис. 3.10).

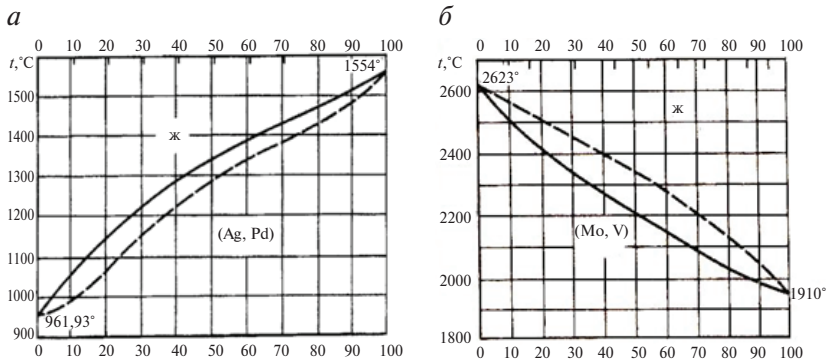


Рис. 3.10. Диаграммы состояния систем, образующих неограниченные твердые растворы

### 3.2.2. Диаграмма состояния системы для сплавов, образующих эвтектику при полной взаимной растворимости в жидком состоянии и отсутствии растворимости в твердом состоянии

Общий вид диаграммы состояния показан на рис. 3.11. Линия  $ACB$  является линией ликвидуса, линия  $DCE$  — линией солидуса. На линии  $AC$  при охлаждении начинают выделяться кристаллы компонента  $A$ , а на линии  $CB$  — кристаллы  $B$ . На линии  $DCE$  из жидкости концентрации  $C$  одновременно выделяются кристаллы  $A$  и  $B$ .

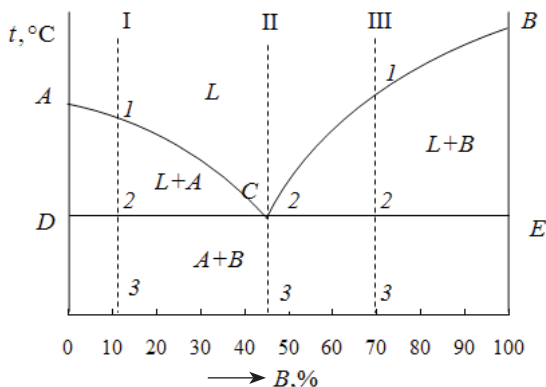


Рис. 3.11. Диаграмма состояния системы для сплавов, образующих механические смеси из чистых компонентов

Рассмотрим кристаллизацию сплава I. Кривая охлаждения для него будет иметь вид, показанный на рис. 3.12, *a*. На этой кривой участок 0—1 соответствует охлаждению жидкого сплава, участок 1—2 — выделению кристаллов  $A$ , участок 2—2' — совместному выделению кристаллов  $A$  и  $B$  и участок 2'—3 — охлаждению твердого тела.

Механическая смесь двух (или более) видов кристаллов называется *эвтектикой* (от греч. *легко плавящаяся*).

Кривая охлаждения сплава эвтектической концентрации показана на рис. 3.12, б. На кривой охлаждения отрезок 0—2' соответствует охлаждению жидкого сплава, отрезок 2—2' — кристаллизации эвтектики и 2'—3 — охлаждению закристаллизовавшегося сплава.

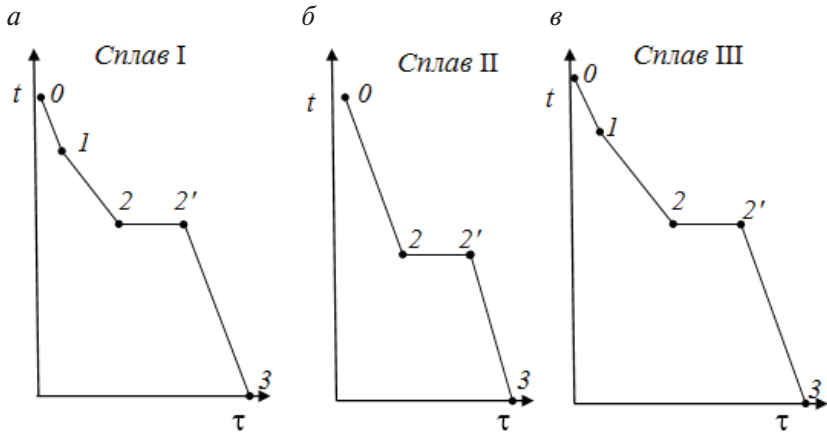


Рис. 3.12. Кривые охлаждения сплавов:

*a* — доэвтектического; *б* — эвтектического; *в* — заэвтектического

Кривая охлаждения заэвтектического сплава (сплав I можно назвать доэвтектическим, сплав II — эвтектическим и сплав III — заэвтектическим) кривая охлаждения изображена на рис. 3.12, в. На кривой охлаждения отрезок 0—1 соответствует охлаждению жидкости, отрезок 1—2 — выделению кристаллов *B*, 2—2' — кристаллизация эвтектики и 2'—3 — охлаждению закристаллизовавшегося сплава.

Подобный тип диаграммы состояния системы образуют, например, такие компоненты, как свинец и сурьма (рис. 3.13).

Анализируя процесс кристаллизации любого доэвтектического и заэвтектического сплава, нетрудно понять, что после завершения всех превращений каждый сплав при комнатной тем-

пературе состоит из смеси двух твердых фаз — кристаллов Pb и Sb. Эти кристаллы являются фазовыми составляющими всех сплавов системы Pb—Sb при комнатной температуре.

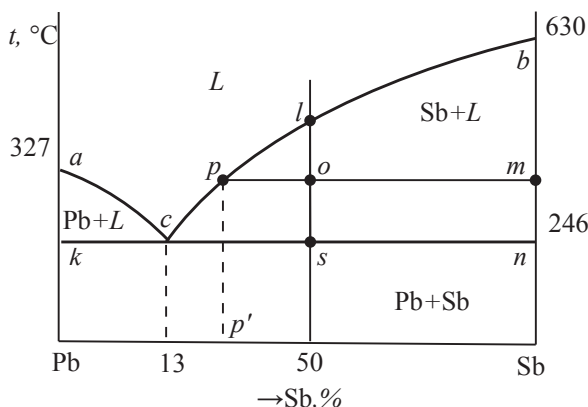


Рис. 3.13. Диаграмма состояния системы Pb—Sb

Структура эвтектического сплава (13 % Sb) будет состоять из одной эвтектики (рис. 3.14, *a*).

Наряду с представлением о фазовых составляющих сплавов важным также является понятие о структурных составляющих. Под структурными составляющими понимаются одинаковые части видимой под микроскопом структуры сплава, состоящие из одной или нескольких фаз и обладающие характерными особенностями строения (структуры). Так, в сплаве с 50 % Sb (также во всех заэвтектических сплавах) структурными составляющими при комнатной температуре являются кристаллы сурьмы, выделившиеся первыми из жидкой фазы, и эвтектика, состоящая из смеси более мелких кристалликов сурьмы и свинца (рис. 3.14, *б*). В сплаве с 5 % Sb и во всех доэвтектических сплавах структурными составляющими при комнатной температуре являются кристаллы свинца, выделившиеся первыми из жидкой фазы, а также эвтектика.

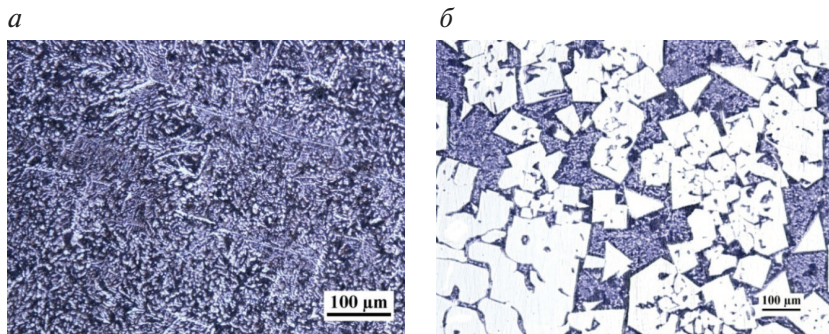


Рис. 3.14. Микроструктура сплава Pb-Sb:

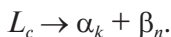
*a* — эвтектического; *б* — заэвтектического

Понятие о структурных составляющих сплавов не противоречит понятию о фазовых составляющих, так как в структурных составляющих заэвтектических и доэвтектических сплавов фактически имеются две фазы — свинец и сурьма. Фазу Pb составляют кристаллы свинца, выделившиеся первыми, и кристаллы свинца в эвтектике, фазу Sb — кристаллы сурьмы, выделившиеся первыми, и кристаллы сурьмы в эвтектике.

### 3.2.3. Образование эвтектики при наличии ограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии

На рис. 3.15 показана диаграмма состояния, когда образуются два разных твердых раствора с ограниченной растворимостью. Твердый раствор компонента *B* в *A* обозначим как  $\alpha$ , а твердый раствор компонента *A* в *B* — как  $\beta$ . На линии ликвидуса *ac* кристаллизация сплавов начинается с выделения кристаллов  $\alpha$ -твердого раствора, концентрация компонентов в котором изменяется по ходу линии солидуса *ak*. На линии ликвидуса *bc* кристаллизация сплавов начинается с выделения кристаллов  $\beta$ -твердого раствора, концентрация компонентов в котором из-

меняется по ходу линии солидуса  $bn$ . Линия  $kcn$  является линией эвтектического превращения, состоящего в том, что жидкая фаза состава точки  $c$  при постоянной температуре кристаллизуется с одновременным выделением смеси из двух твердых растворов:  $\alpha$ -раствора состава точки  $k$  ( $k'$ ) и  $\beta$ -раствора состава точки  $n$  ( $n'$ ). Схематически эвтектическое превращение можно записать так:



Линия  $kp$  указывает на пределы растворимости компонента  $B$  в  $A$ , т. е. в  $\alpha$ -растворе, а линия  $nm$  — на пределы растворимости компонента  $A$  в  $B$ , т. е. в  $\beta$ -растворе, при разных температурах.

По диаграмме состояния (рис. 3.15) можно судить о том, что в любом сплаве этой системы при кристаллизации жидкой фазы и при последующем охлаждении могут образовываться только твердые растворы и нигде не выделяются исходные компоненты  $A$  и  $B$ .

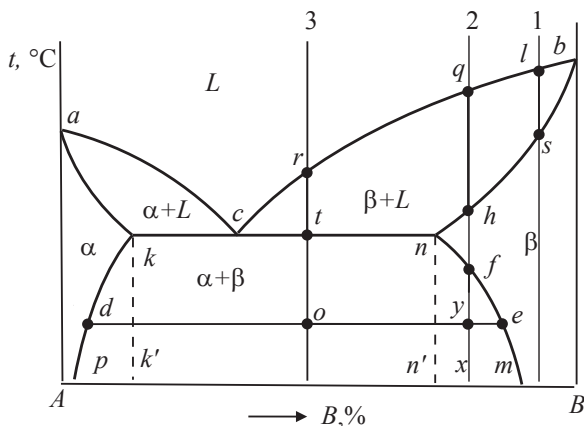


Рис. 3.15. Диаграмма состояния системы  $A - B$  с образованием твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$  с ограниченной растворимостью компонентов при наличии эвтектического превращения



Рассмотрим процессы фазовых превращений в разных сплавах при их охлаждении. Кристаллизация сплава 1 начинается в точке  $l$  на линии ликвидуса  $bc$  с выделения  $\beta$ -твердого раствора и будет продолжаться при понижении температуры до точки  $s$  на линии солидуса  $bn$ . В точке  $s$  кристаллизация заканчивается, и далее сплав охлаждается без всяких изменений в виде одной фазы —  $\beta$ -раствора с исходной концентрацией. Важно обратить внимание на то, что в сплаве 1 при охлаждении ниже точки  $s$  в  $\beta$ -растворе количество растворенного компонента  $A$  будет неизменным, меньшим по сравнению с предельно возможным, описываемым линией предела насыщения  $nm$ .

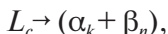
Кристаллизация сплава 2 начинается также на линии ликвидуса  $bc$  в точке  $q$  с выделения кристаллов  $\beta$ -твердого раствора и будет продолжаться до точки  $h$  на линии солидуса  $bn$ . Изменение концентрации компонентов в твердом растворе и в жидкой фазе сплава 2, а также сплава 1 в процессе кристаллизации происходит так, как в сплаве на рис. 2.21.

При дальнейшем охлаждении от точки  $h$  до точки  $f$  в сплаве 2 не происходит никаких изменений. Он остается однофазным ( $\beta$ -раствор). В точке  $f$ , лежащей на линии  $nm$ ,  $\beta$ -раствор становится предельно насыщенным компонентом  $A$ , и потому, начиная с этой температуры, при дальнейшем охлаждении из  $\beta$ -раствора должен выделиться избыток компонента  $A$ . Ввиду того что компонент  $A$  при этой температуре может растворить некоторое количество компонента  $B$ , фактически при охлаждении сплава 2 ниже точки  $f$  из  $\beta$ -раствора выделяется  $\alpha$ -раствор с концентрацией компонентов, определяемой линией  $kp$ . Таким образом, ниже точки  $f$  сплав становится двухфазным, состоящим из смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов. С понижением температуры химический состав (концентрация компонентов) в обоих твердых растворах должен изменяться согласно ходу линий  $kp$  для  $\alpha$ -фазы и  $nm$  для  $\beta$ -фазы, т. е.  $\alpha$ -раствор будет обедняться компонентом  $B$ , а  $\beta$ -раствор — компонентом  $A$ . Это обеднение твердых растворов соответствующими компонентами происходит путем

взаимного перераспределения атомов  $A$  и  $B$  между кристаллами  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов. Так, в точке  $y$  сплав 2 будет состоять из смеси  $\beta$ -раствора состава точки  $e$  и  $\alpha$ -раствора состава точки  $d$ . Количество каждого твердого раствора может быть определено на основании правила рычага, когда должна учитываться длина плечей  $dy$  и  $ey$  при общей величине рычага (коноды)  $de$ .

При достижении низшей температуры (см. диаграмму в точке  $x$ ) сплав состоит из смеси зерен  $\alpha$ -твердого раствора состава точки  $p$  и  $\beta$ -твердого раствора состава точки  $m$ . В структуре сплава 2 отсутствует эвтектика из  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов, так как эвтектика как структурный элемент может присутствовать только в сплавах, имеющих составы от точки  $k$  ( $k'$ ) до точки  $n$  ( $n'$ ).

Кристаллизация сплава 3 начинается, как и для первых двух сплавов, на линии ликвидуса  $bc$  в точке  $rc$  выделения  $\beta$ -раствора. При достижении эвтектической температуры сплав должен состоять из  $\beta$ -твердого раствора с максимальной концентрацией растворенного компонента  $A$  (точка  $n$  ( $n'$ )) и жидкой фазы с эвтектической концентрацией (точка  $c$ ). В точке  $t$  (точнее, немного ниже этой точки) на линии солидуса  $kcn$  в сплаве происходит эвтектическое превращение



в результате которого вся жидкая фаза закристаллизовывается с образованием эвтектической смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов предельного насыщения. Ниже точки  $t$  застывший сплав состоит из смеси двух твердых фаз:  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов, которые при понижении температуры изменяют свою концентрацию (согласно ходу линий  $kp$  для  $\alpha$ -раствора и  $nm$  для  $\beta$ -раствора, см. рис. 2.25). В понятие «фаза» при этом включаются кристаллы  $\beta$ -раствора, выделившиеся первыми из жидкой фазы, и кристаллы  $\beta$ -раствора, находящиеся в эвтектической смеси, закристаллизовавшиеся позднее.

В точке  $o$  сплав состоит из смеси  $\alpha$ -раствора состава точки  $d$  и  $\beta$ -раствора состава точки  $e$  в соотношении

$$\frac{Q_{\alpha}}{Q_{\beta}} = \frac{oe}{od}.$$

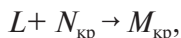
Поскольку левая часть диаграммы состояния (от точки  $c$ ) аналогична правой ее части, нет необходимости разбирать процессы фазовых превращений в сплавах с первоначальным выделением кристаллов  $\alpha$ -раствора. Последовательность фазовых изменений в этом случае должна оставаться такой же, как и в сплавах 1, 2 и 3.

Сплавы, в которых есть переменная растворимость компонентов в твердых растворах при изменении температуры, представляют особый интерес для технических целей. На диаграмме (рис. 3.15) к ним можно отнести две группы сплавов: от точки  $p$  до точки  $k'$  и от точки  $n'$  до точки  $m$ .

В подобных сплавах методом специальной термической обработки можно получить различные неравновесные состояния и структуры, в результате чего эти сплавы могут приобрести ценные свойства (повышенную прочность и твердость). Если, например, нагреть сплав 2 до температуры выше точки  $f$  (но ниже точки  $h$ ), то фазовое состояние сплава будет представлено одним  $\beta$ -твердым раствором с исходной концентрацией компонентов. Последующее быстрое охлаждение в воде (закалка) предотвратит выделение избыточной  $\alpha$ -фазы, и сплав при комнатной температуре будет состоять, как и в нагретом состоянии, из одного  $\beta$ -раствора состава точки  $x$ . Но это будет уже неравновесное состояние сплава,  $\beta$ -твердый раствор окажется пересыщенным компонентом  $A$ . Последующий распад такого пересыщенного твердого раствора, происходящий при комнатной температуре (естественное старение) или при невысоком нагреве (искусственное старение), может привести к получению новых структурных состояний и свойств. Так, например, получают повышенную прочность и твердость сплавов алюминия с медью (дуралюмины) и меди с бериллием (бериллиевые бронзы).

### 3.2.4. Диаграмма состояния системы с перитектическим превращением при наличии ограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии

*Перитектическим превращением* называется такое фазовое превращение, когда в результате взаимодействия жидкой фазы с кристаллической образуется новая кристаллическая фаза. В общем виде такая реакция может быть записана так:



где  $L$  — жидкая фаза;  $N_{\text{кр}}$  и  $M_{\text{кр}}$  — кристаллические фазы.

В результате перитектического превращения в структуре сплавов иногда новая кристаллическая фаза ( $M_{\text{кр}}$ ) окружает участки старой кристаллической фазы ( $N_{\text{кр}}$ ), поэтому такую структуру и само превращение называли перитектическими (*pery* в пер. с греч. — *вокруг*). Поскольку при перитектическом превращении одновременно наблюдается три фазы, эта реакция, как и эвтектическая, должна протекать при постоянной температуре и при постоянных концентрациях компонентов во всех трех фазах, так как по правилу фаз

$$C = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0.$$

Рассмотрим диаграмму состояния, когда в системе образуются твердые растворы с ограниченной растворимостью компонентов при наличии перитектического превращения (рис. 3.16). Следует отметить, что этот случай является весьма распространенным в технически важных системах. Подобные диаграммы состояний встречаются в железоуглеродистых сплавах и во многих цветных сплавах (бронзах, латунях и др.).

В системе, приведенной на рис. 3.16, так же, как и в ранее рассмотренной (рис. 3.15), образуются два твердых раствора с ограниченной растворимостью компонентов  $\alpha$  и  $\beta$ . Линия  $cd$  указывает на пределы растворимости компонента  $B$  в  $A$ , т. е.

в  $\alpha$ -растворе, а линия  $nm$  — на пределы растворимости компонента  $A$  в  $B$ , т. е. в  $\beta$ -растворе при разных температурах. Линия  $kcn$  является линией перитектического превращения. На этой линии, а точнее — несколько ниже ее, жидкая фаза состава точки  $k$  взаимодействует с  $\beta$ -твердым раствором состава точки  $n$ , в результате чего образуется  $\alpha$ -твердый раствор состава точки  $c$ :



Кристаллизация сплава  $l$  начнется при температуре чуть ниже точки  $e$  на линии ликвидуса  $bk$  с выделения  $\beta$ -твердого раствора, состав которого будет с понижением температуры постепенно изменяться по линии солидуса до точки  $n$ . Жидкая фаза изменяется при этом согласно ходу линии ликвидуса к точке  $k$ . При достижении точки  $s$  на линии  $kcn$  закончится кристаллизация  $\beta$ -твердого раствора.

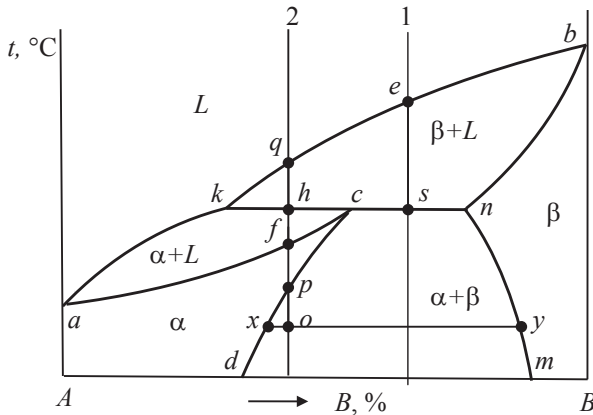


Рис. 3.16. Диаграмма состояния системы  $A-B$  с образованием твердых растворов  $\alpha$  и  $\beta$  с ограниченной растворимостью компонентов при наличии перитектического превращения

При температуре немного выше линии  $kcn$  сплав состоит из двух фаз:  $L_k$  и  $\beta_n$ . На линии  $kcn$  (т. е. при данной температу-

ре) в сплаве происходит перитектическое превращение, в результате которого образуется некоторое количество  $\alpha$ -твердого раствора состава точки  $c$ .

Проанализируем фазовые составляющие сплава при температуре немного ниже линии  $kcn$ : после перитектического превращения сплав  $l$  (и все сплавы по составу от точки  $c$  до  $n$ ) состоит из смеси двух твердых растворов  $\alpha_c$  и  $\beta_n$ . Следовательно, в процессе превращения жидкая фаза  $L_k$  израсходовалась полностью, кристаллы же  $\beta$ -твердого раствора ( $\beta_n$ ) частично пошли на образование  $\alpha$ -твердого раствора и остались еще в избытке. При дальнейшем охлаждении будет изменяться концентрация компонентов как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -растворах, согласно ходу линий  $cd$  и  $nm$ ; при этом возможно некоторое изменение количества обеих твердых фаз, что легко установить, применяя правило рычага. При низшей температуре сплав  $l$  состоит из смеси  $\alpha$ -раствора состава точки  $a$  и  $\beta$ -раствора состава точки  $m$ .

Кристаллизация сплава  $2$  начнется в точке  $q$  и закончится в точке  $h$  с выделения кристаллов  $\beta$ -твердого раствора, так же, как и в сплаве  $1$ . На линии  $kcn$  происходит то же самое перитектическое превращение



с тем отличием что по окончании этого превращения в избытке окажется жидкая фаза, а  $\beta$ -раствор полностью израсходуется на образование  $\alpha$ -твердого раствора. Это можно установить, если проанализировать фазовый состав сплава при температуре немного ниже точки  $h$ . Нетрудно заметить, что подобный результат перитектического превращения будет получен во всех сплавах, имеющих состав от точки  $k$  до точки  $c$ .

В чем же состоит сущность перитектического превращения, в процессе которого кристаллическая фаза, выделившаяся из жидкой фазы, снова растворяется? Жидкая фаза обоих сплавов кристаллизуется с образованием  $\beta$ -твердого раствора. Когда состав жидкой фазы становится равным точке  $k$ , согласно диа-

грамме состояния возможна также кристаллизация  $\alpha$ -твердого раствора. Но кристаллизация  $\alpha$ -твердого раствора должна изменить состав жидкой фазы, так как составы обеих кристаллических фаз лежат правее точки состава жидкой фазы, что в условиях трехфазной системы противоречило бы правилу фаз.

Тогда для восполнения недостатка компонента  $B$  в жидкой фазе при кристаллизации  $\alpha$ -твердого раствора и сохранения неизменного ее состава, равного точке  $k$ , начинают растворяться в жидкой фазе кристаллы  $\beta$ -твердого раствора, содержащего компонент  $B$  в большем количестве, чем  $\alpha$ -твердый раствор. Процесс заканчивается либо растворением  $\beta$ -твердого раствора, либо исчерпанием жидкой фазы.

Итак, в сплаве 2, в отличие от сплава 1, после окончания перитектического превращения еще остается жидкая фаза, которая при дальнейшем охлаждении будет кристаллизоваться с выделением  $\alpha$ -твердого раствора вплоть до точки  $f$ , лежащей на линии солидуса  $ac$ . В соответствии с законами кристаллизации твердых растворов в кристаллах  $\alpha$ -фазы будет происходить изменение концентрации компонентов от точки  $c$  до точки  $f$ .

От точки  $f$  до точки  $p$  сплав охлаждается в однофазном состоянии в виде  $\alpha$ -твердого раствора с исходной концентрацией компонентов. При достижении точки  $p$  на линии  $cd$   $\alpha$ -раствор становится предельно насыщенным компонентом  $B$ , поэтому при охлаждении ниже точки  $p$  из  $\alpha$ -раствора начнется выделение  $\beta$ -раствора состава, определяемого линией  $nm$ . При дальнейшем понижении температуры состав  $\alpha$ -твердого раствора будет изменяться согласно линии  $cd$ , а состав  $\beta$ -твердого раствора — согласно линии  $nm$  аналогично тому, как это было показано при разборе сплава. Так, в точке  $o$  сплав 2 состоит из смеси  $\alpha$ -раствора состава точки  $x$  и  $\beta$ -раствора состава точки  $y$  в количествах

$$Q_{\alpha} = \frac{oy}{xy} \cdot 100\%; \quad Q_{\beta} = \frac{ox}{xy} \cdot 100\%.$$

После окончания всех фазовых превращений сплав 2 состоит из смеси кристаллов  $\alpha$ -твердого раствора состава точки  $d$  и  $\beta$ -твердого раствора состава точки  $m$ .

Перитектическое превращение в сплаве состава точки  $c$  закончится образованием одного  $\alpha$ -твердого раствора.

#### **3.2.5. Диаграмма состояния системы с монотектическим равновесием**

В ряде систем наблюдается расслоение в жидкости, т.е. в равновесии при определенных температурах находятся две жидкие фазы различного состава, разделенные поверхностью раздела.

На рис. 3.17 приведена диаграмма равновесия системы Cu—Pb, в которой при температуре выше 954 °С в определенной области составов в равновесии находятся две жидкие фазы  $L_1$  и  $L_2$  (с содержанием соответственно 36 и 92,5 % Pb при 954 °С). При этой температуре жидкость  $L_1$  распадается на  $L_2$  и Cu. Такое равновесие называется *монотектическим*. Диаграмма Cu—Pb является типичной для такого распада. Он похож на эвтектический распад, но с той лишь разницей, что продуктом распада является жидкая фаза ( $L_2$ ) вместо твердой. Левее монотектической точки при охлаждении из  $L_1$  сначала выпадает твердая медь, жидкость обогащается свинцом и принимает состав 36 % Pb. При этом составе жидкость претерпевает монотектическую реакцию. В сплавах, лежащих правее монотектической точки (36,0...92,5 %Pb), сначала происходит расслоение жидкости, причем одна из жидких фаз ( $L_1$ ) сначала обогащается медью, другая ( $L_2$ ) — свинцом. При 954 °С  $L_1$  (36 % Pb) распадается на  $L_2$  и твердую Cu. Ниже 954 °С во всех сплавах данной системы из жидкости  $L_2$  выпадают кристаллы Cu, и она обогащается свинцом (до 99,5 %). При 326 °С затвердевает почти один свинец.



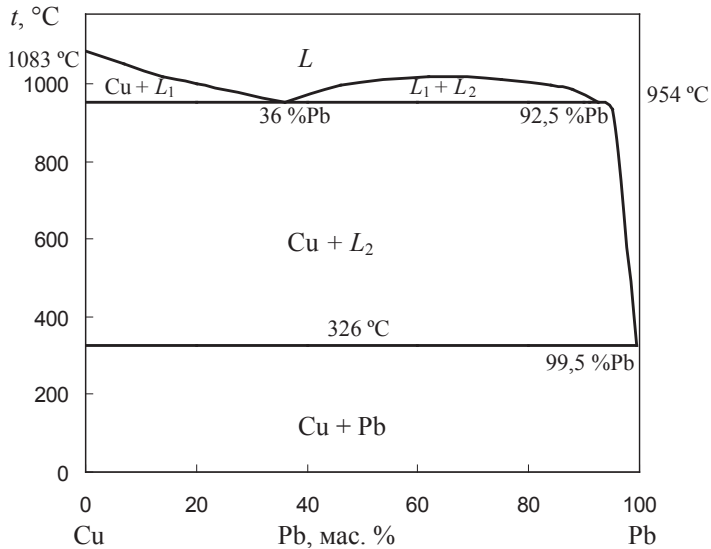


Рис. 3.17. Диаграмма состояния Cu–Pb

### 3.2.6. Диаграмма состояния с конгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами

Промежуточные фазы, при плавлении которых составы жидкой и твердой фаз совпадают, называют конгруэнтно-плавящимися или устойчивыми химическими соединениями.

Устойчивым химическим соединением называется такое соединение, которое имеет ясно выраженную точку (температуру) плавления.

Диаграмма состояния в общем виде при компонентах  $A$  и  $B$  с образованием химического соединения  $A_mB_n$  представлена на рис. 3.18. В приведенной системе (рис. 3.18) образуются две разные эвтектики: одна состоит из фаз  $A$  и  $A_mB_n$ , вторая — из  $B$  и  $A_mB_n$ . Структурными составляющими сплавов концентрации от  $A$  до  $A_mB_n$  будут: а) в доэвтектических спла-

вах фаза  $A$  и эвтектика ( $A + A_mB_n$ ); б) в заэвтектических сплавах фаза  $A_mB_n$  и эвтектика ( $A + A_mB_n$ ). Структурные составляющие сплавов концентрации от  $A_mB_n$  до  $B$ : а) в доэвтектических сплавах фаза  $A_mB_n$  и эвтектика ( $B + A_mB_n$ ); б) в за-эвтектических сплавах фаза  $B$  и эвтектика ( $B + A_mB_n$ ). В любой двухфазной области может быть применено правило рычага для определения весовых количеств фаз. Кристаллизация сплавов по этой диаграмме аналогична кристаллизации сплавов, образующих простую механическую смесь. В сплаве  $x$  (рис. 3.18, а) кристаллизация начнется с выделения из жидкости кристаллов соединения  $A_mB_n$ . При комнатной температуре сплав  $x$  будет состоять из избыточных кристаллов соединения  $A_mB_n$  и эвтектики ( $A + A_mB_n$ ).

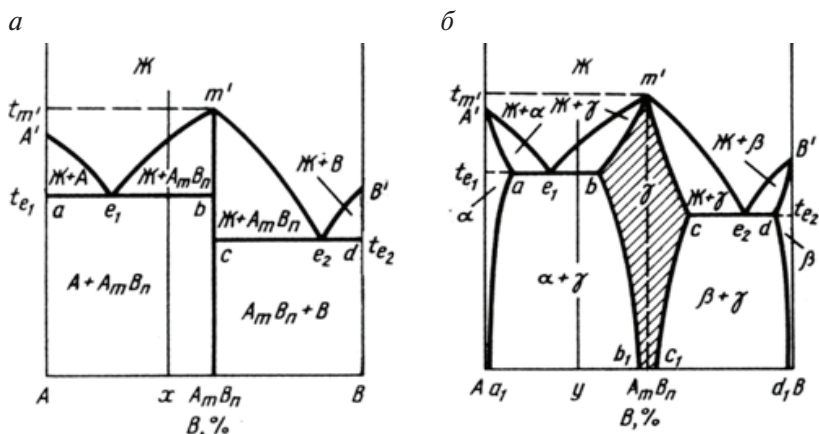


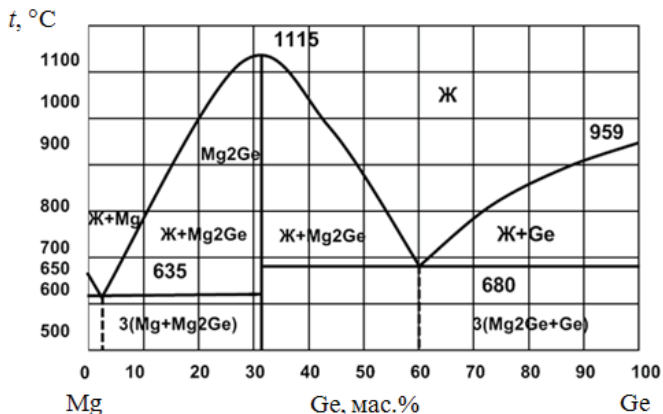
Рис. 3.18. Диаграмма состояния системы  $A-B$  с образованием устойчивого химического соединения  $A_mB_n$ :

$a$  — постоянного состава;  $b$  — переменного состава

Если в системе образуется конгруэнтно-плавящаяся фаза переменного состава, то диаграмма будет иметь вид, представленный на рис. 3.18, б. Сплав состава  $y$  при комнатной температуре будет состоять из избыточных кристаллов промежуточного соединения  $\gamma$  и эвтектики ( $\alpha + \gamma$ ).

В системе Mg—Ge образуется соединение постоянного состава  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  (рис. 3.19, а), в системе Cr—Nb — промежуточное соединение переменного состава  $\beta$  (рис. 3.19, б).

а



б

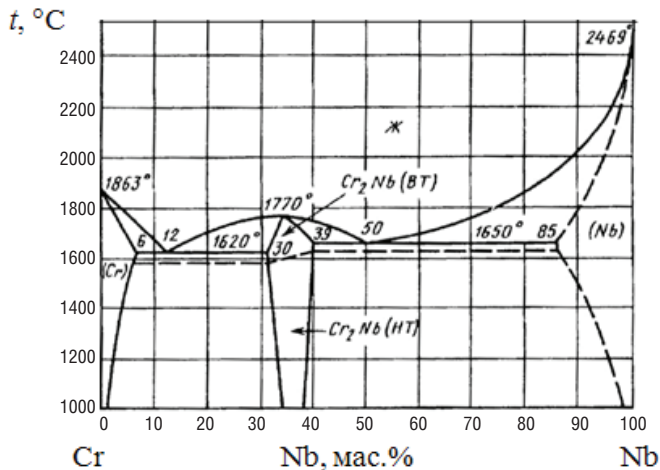


Рис. 3.19. Образование конгруэнтно-плавящихся фаз в двойных сплавах:

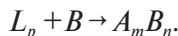
а — система Mg—Ge; б — система Cr—Nb

### 3.2.7. Диаграмма состояния с инконгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами

Промежуточные фазы, при плавлении которых состав жидкой фазы отличается от такового твердой фазы, называют инконгруэнтно-плавящимися (неустойчивые химические соединения).

При плавлении таких фаз образуется жидкость и новая кристаллическая фаза, состав которой отличается от состава плавящейся фазы.

На рис. 3.20, *a* показана диаграмма состояния такой системы, когда на линии *psb* при охлаждении жидкая фаза  $L_p$  взаимодействует с компонентом  $B$ , образуя неустойчивое химическое соединение постоянного состава  $A_mB_n$ . Такое соединение при нагреве на линии *psb*, т. е. при достижении данной температуры, распадается соответственно на кристаллы  $B$  и жидкую фазу состава точки  $p$ . На линии *psb* находятся в равновесии три фазы: жидкость концентрацией  $p$ , кристаллы компонента  $B$  и кристаллы химического соединения  $A_mB_n$ :



Реакция подобна перитектической; жидкость реагирует с ранее выпавшими кристаллами, но образует не новый твердый раствор, как в случае перитектической реакции, а химическое соединение.

Процесс кристаллизации сплава  $I$  в равновесных условиях (рис. 3.20) будет протекать следующим образом. В точке  $1$  начинается кристаллизация, выпадают кристаллы  $B$  и концентрация жидкости меняется по кривой  $1-p$ . В точке  $2$  при постоянной температуре образуется неустойчивое химическое соединение по уравнению, приведенному выше. По окончании реакции в избытке остается жидкость, которая кристаллизуется с выделением  $A_mB_n$  до тех пор, пока концентрация жидкости не достигнет точки  $e$ . Тогда оставшаяся жидкость кристалли-

зуется в эвтектику, состоящую из кристаллов  $A$  и химического соединения.

На рис. 3.20, б приведена диаграмма состояния, где два компонента образуют инконгруэнтно-плавящуюся промежуточную фазу переменного состава. В данном случае жидкость на линии  $psb$  взаимодействует с  $\beta$ -твердым раствором, образуя промежуточное соединение  $\gamma$ :

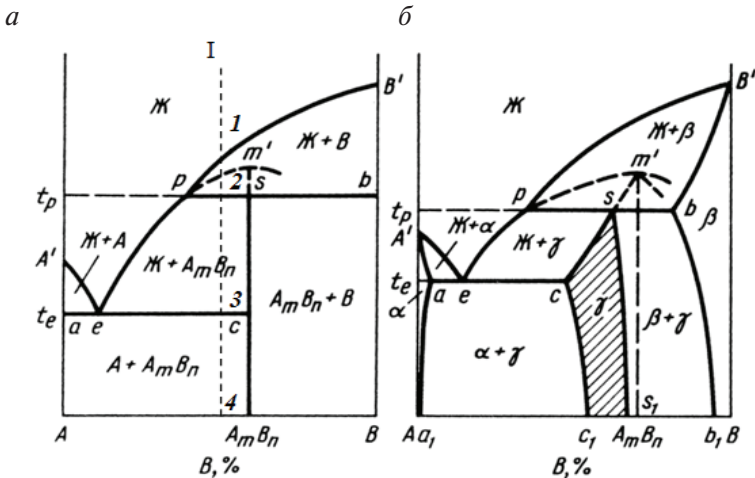


Рис. 3.20. Диаграмма состояния системы  $A-B$  с инконгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами:

$a$  — постоянного состава;  $b$  — переменного состава

### 3.2.8. Диаграммы состояния сплавов с компонентами, имеющими полиморфные превращения

В таком твердом растворе, когда один из компонентов обладает полиморфизмом (например, Fe, Mn, Ti и др.), возможно превращение, состоящее в замене одной кристаллической

решетки другой. Особенность его состоит в том, что оно происходит не при постоянной температуре, как это наблюдается у чистого металла, а в интервале температур. Начинаться оно может выше или ниже по сравнению с температурой полиморфного превращения чистого компонента. Кроме того, в процессе полиморфного превращения, когда будут одновременно существовать два разных по кристаллическому строению твердых раствора, происходит перераспределение концентрации компонентов между этими растворами.

На рис. 3.21 показана такая диаграмма состояния системы в общем виде, когда компонент  $A$  испытывает полиморфное превращение в точке  $t_n$ . В интервале температур от комнатной до  $t_n$  существует  $A_\alpha$  —  $\alpha$ -модификация компонента  $A$ , а в интервале температур от  $t_n$  до плавления существует  $A_\beta$  —  $\beta$ -модификация. Они имеют различные кристаллические решетки.

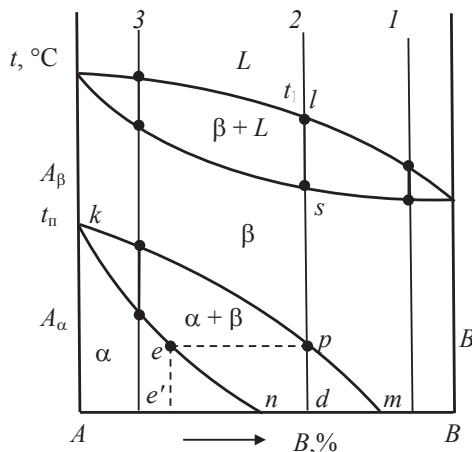


Рис. 3.21. Диаграмма состояния системы  $A-B$  с образованием твердого раствора при наличии полиморфизма компонента  $A$

На диаграмме состояния системы, изображенной на рис. 3.21, приведен случай, когда температура полиморф-

ного превращения в твердом растворе снижается с увеличением концентрации растворенного компонента  $B$ . Линия  $km$  указывает на начало перестройки  $\beta$ -раствора в  $\alpha$ -раствор, а линия  $kn$  — на конец этого полиморфного превращения (при охлаждении). Сплав  $1$ , богатый компонентом  $B$ , изоморфным с  $\beta$ -модификацией компонента  $A$ , закристаллизовывается как однородный твердый раствор —  $\beta$ -раствор. Никаких превращений в твердом состоянии при дальнейшем охлаждении этот сплав не претерпевает.

Рассмотрим подробнее превращения в сплаве  $2$ , более богатом компонентом  $A$ . Кристаллизация сплава начнется в точке  $l$  с образования  $\beta$ -твердого раствора и закончится в точке  $s$ . В интервале температур от точки  $s$  до точки  $p$  в  $\beta$ -растворе не происходит никаких превращений. На линии  $km$  в точке  $p$ , а точнее — чуть ниже, начнется превращение  $\beta$ -раствора в  $\alpha$ -раствор с перестройкой кристаллической решетки. Это полиморфное превращение в твердом растворе совершается диффузионным путем. Первые порции  $\alpha$ -твердого раствора будут иметь состав, соответствующий точке  $e$  ( $e'$ ), находящейся на линии  $kn$ . При дальнейшем охлаждении количество  $\alpha$ -фазы будет все время увеличиваться, а  $\beta$ -фазы — уменьшаться. Соответственно концентрация компонентов в  $\beta$ -фазе будет изменяться по ходу линии  $km$ , а в  $\alpha$ -фазе — по ходу линии  $kn$ . Из диаграммы видно, что при достижении низшей температуры (точка  $d$ ) превращение  $\beta \rightarrow \alpha$  не дойдет до конца и сплав  $2$  будет состоять из смеси двух твердых растворов —  $\alpha$ -состава точки  $n$  и  $\beta$ -состава точки  $m$  в соотношении

$$\frac{Q_{\alpha_n}}{Q_{\beta_m}} = \frac{md}{nd}.$$

В сплаве  $3$ , еще более богатом компонентом  $A$ , полиморфное превращение произойдет в соответствующем интервале температур между линиями  $km$  и  $kn$  и закончится образованием  $\alpha$ -твердого раствора с исходной концентрацией компонен-

тов. Подобные превращения в твердых растворах наблюдаются в ряде важнейших технических сплавов, например в сплавах железа с углеродом и др.

#### **3.2.9. Образование твердых растворов с ограниченной растворимостью компонентов при наличии эвтектоидного и перитектоидного превращений**

В некоторых сплавах, компоненты которых обладают полиморфизмом (сплавы железа, титана и др.), в твердом состоянии происходят особые превращения, называемые *эвтектоидными* и *перитектоидными*:

1. Если одновременное выделение из жидкой фазы двух кристаллических называется эвтектическим превращением, то одновременный распад одного твердого раствора на две кристаллические фазы называется *эвтектоидным* превращением.

В приведенной на рис. 3.22 диаграмме состояния эвтектоидное превращение состоит в распаде  $\beta$ -твердого раствора на  $\alpha$ - и  $\gamma$ -твердые растворы. Оно происходит на линии  $msn$  и может быть схематически записано как  $\beta_s \rightarrow (\alpha_m + \gamma_n)$ . Полученная смесь из  $\alpha$ - и  $\gamma$ -растворов имеет свою характерную структуру.

Точка  $o$  на диаграмме является точкой полиморфного превращения компонента  $A$ . Твердый раствор компонента  $B$  в низкотемпературной модификации компонента  $A$  обозначен как  $\alpha$ -раствор, а твердый раствор компонента  $B$  в высокотемпературной модификации компонента  $A$  обозначен как  $\beta$ -раствор.

В соответствии с шестым типом диаграмм состояния растворенный компонент  $B$  понижает в сплавах температуру превращения  $\alpha \leftrightarrow \beta$  на участке диаграммы  $osm$ . Раствор компонента  $A$  в компоненте  $B$  обозначен как  $\gamma$ -твердый раствор. Во всех своих остальных частях диаграмма состояния может быть легко понята на основе рассмотренных типов диаграмм.



Рассмотрим для примера фазовые превращения при охлаждении в сплаве I на рис. 3.22. Кристаллизация жидкой фазы начнется в точке 1 с выделения  $\beta$ -твердого раствора и будет продолжаться до точки 2. Химический состав  $\beta$ -раствора при этом будет изменяться по линии солидуса  $ak$  в направлении к точке  $k$ , а состав жидкой фазы — по линии ликвидуса  $ac$  в направлении к точке  $c$ . При подходе к точке 2 сплав будет состоять из  $\beta$ -твердого раствора состава точки  $k$  и жидкой фазы состава  $c$ . В точке 2 в сплаве произойдет эвтектическое превращение  $L_c \rightarrow (\beta_k + \gamma_d)$  с образованием эвтектики из  $\beta$ - и  $\gamma$ -твердых растворов.

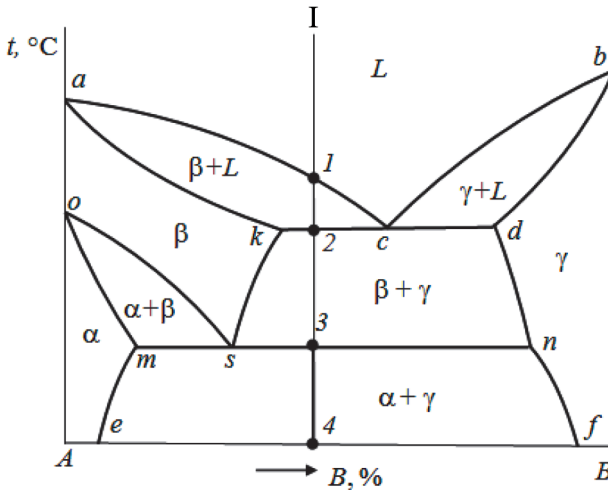


Рис. 3.22. Диаграмма состояния системы  $A-B$  с эвтектическим и эвтектоидным превращениями

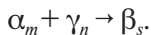
Кристаллизация жидкой фазы на этом заканчивается, и чуть ниже точки 2 сплав состоит из двух кристаллических фаз:  $\beta$ -раствора (точка  $k$ ) и  $\gamma$ -раствора (точка  $d$ ). При дальнейшем охлаждении оба твердых раствора изменяют свой состав согласно ходу линий предельных растворимостей —  $ks$  для  $\beta$ -раствора и  $dn$  для  $\gamma$ -раствора. При подходе к точке 3 состав

всего  $\beta$ -твердого раствора (избыточного и эвтектического) становится равным точке  $s$ , а состав  $\gamma$ -твердого раствора — точке  $n$ . В точке  $3$  в сплаве произойдет отмеченное ранее эвтектоидное превращение:  $\beta$ -раствор состава точки  $s$  распадается на особую смесь, называемую эвтектоидной, состоящую из  $\alpha$ -раствора состава точки  $m$  и  $\gamma$ -раствора состава точки  $n$ . Точка  $s$  называется эвтектоидной точкой, а линия  $msn$  — линией эвтектоидного превращения.

Поскольку в процессе превращения в сплаве находились три фазы ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), то это превращение должно происходить при постоянной температуре и неизменной концентрации компонентов во всех трех фазах, что следует из правил фаз Гиббса. При последующем охлаждении сплава от точки  $3$  до точки  $4$  фазовые составляющие —  $\alpha$ - и  $\gamma$ -твердые растворы — будут изменять свои составы по линиям предельных растворимостей:  $me$  — для  $\alpha$ -раствора и  $nf$  — для  $\gamma$ -раствора.

2. Если взаимодействие жидкой и кристаллической фаз с образованием новой кристаллической фазы называется перитектическим превращением, то взаимодействие двух кристаллических фаз с образованием новой кристаллической фазы называется перитектоидным превращением.

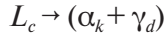
Перитектоидное превращение (рис. 3.23) заключается во взаимодействии  $\alpha$ - и  $\gamma$ -твердых растворов с образованием  $\beta$ -твердого раствора. Это превращение происходит на линии  $msn$  и может быть схематически записано как



Точка  $o$  на диаграмме является точкой полиморфного превращения компонента  $B$ . Растворенный компонент  $A$  повышает температуру превращения  $\beta \leftrightarrow \gamma$  на участке диаграммы  $ons$ . Во всех своих остальных частях диаграмма состояния аналогична диаграмме, изображенной на рис. 3.22.

Рассмотрим для примера фазовые превращения при охлаждении в сплаве  $I$  (рис. 3.23). Кристаллизация жидкой фазы нач-

нется в точке *1* с выделения  $\gamma$ -твердого раствора и будет продолжаться до точки *2*. В точке *2* оставшаяся жидкая фаза состава точки *c* испытает эвтектическое превращение



с образованием эвтектики из  $\alpha$ - и  $\gamma$ -твердых растворов. Ниже точки *2* при дальнейшем охлаждении в сплаве будут изменяться составы обеих твердых фаз согласно ходу линий предельных растворимостей: *km* для  $\alpha$ - и *dn* для  $\gamma$ -твердого раствора. При подходе к точке *3* в сплаве имеются  $\alpha$ -раствор состава точки *m* и  $\gamma$ -раствор состава точки *n*.

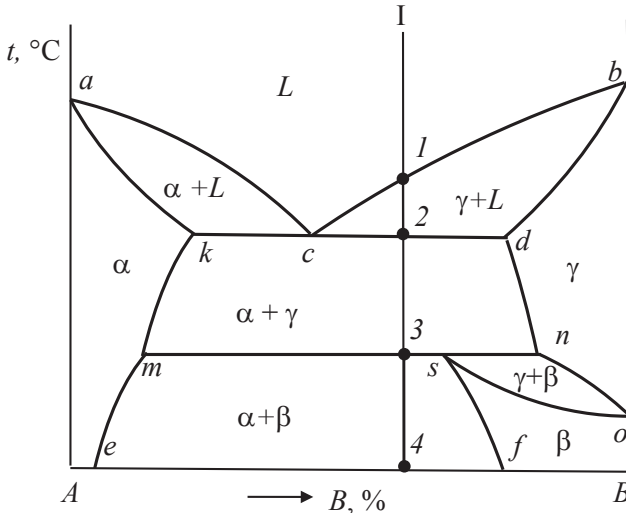


Рис. 3.23. Диаграмма состояния системы *A—B* с эвтектическим и перитектоидным превращениями

В точке *3* в сплаве произойдет отмеченное ранее *перитектоидное* превращение, в результате которого решетка  $\gamma$ -раствора перестроится в решетку  $\beta$ -раствора другого состава, а  $\alpha$ -раствор останется еще в избытке.

Точка  $n$  называется перитектоидной точкой, а линия  $msn$  — линией перитектоидного превращения. Это превращение происходит при постоянной температуре и неизменной концентрации компонентов во всех трех фазах ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), что следует из правила фаз Гиббса.

При дальнейшем охлаждении сплава ниже точки  $3$  составы  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов будут изменяться согласно ходу линий предельных растворимостей:  $me$  для  $\alpha$ -раствора и  $sf$  для  $\beta$ -раствора. Окончательно охлажденный сплав в точке  $4$  будет состоять из смеси двух твердых растворов  $\alpha_e$  и  $\beta_f$  в количествах, определяемых правилом рычага.

### 3.2.10. Кинетика и механизм фазовых превращений в сплавах

Как уже отмечалось, число зародышевых центров, образующихся при кристаллизации чистых металлов, зависит от степени переохлаждения: чем больше степень переохлаждения, тем больше образуется зародышевых центров. При кристаллизации сплавов действует та же закономерность. Однако число образующихся зародышевых центров в сплавах зависит и от степени пересыщения жидкой фазы. Этого, естественно, не могло быть в чистых металлах. Чем больше будет пересыщена жидкая фаза сплава по сравнению с равновесным ее составом для данной температуры, тем больше возникает зародышевых центров выделяющейся фазы.

Рассмотрим это положение на примерах сплавов, кристаллизующихся по диаграммам состояния, участки которых показаны на рис. 3.24. На рис. 3.24, *a* приведена левая часть диаграммы состояния, где из жидкой фазы происходит выделение компонента  $A$ .

Если жидкую фазу сплава  $I$  (4 %  $B$  и 96 %  $A$ ) из состояния, соответствующего фигуративной точке  $I$ , переохладить до состояния, определяемого точкой  $2$  ( $t_2$ ), то некоторое время жидкая

фаза будет сохранять свой заданный состав. Однако в равновесных условиях при  $t_2$  жидкая фаза сплава должна иметь состав, равный точке  $n$  (6%  $B$  и 94%  $A$ ). Следовательно, жидкая фаза сплава  $I$  при  $t_2$  оказывается первое время пересыщенной на 2% компонентом  $A$ , который должен выделяться из этой жидкой фазы. Еще больше будет пересыщена компонентом  $A$  (на 4%) жидкая фаза сплава  $II$  (2%  $B$  и 98%  $A$ ), если ее также от точки  $3$  переохладить до точки  $4$  ( $t_2$ ). Естественно, что пересыщение жидкой фазы компонентом, выделяющимся при кристаллизации, содействует образованию повышенного количества зародышевых центров.

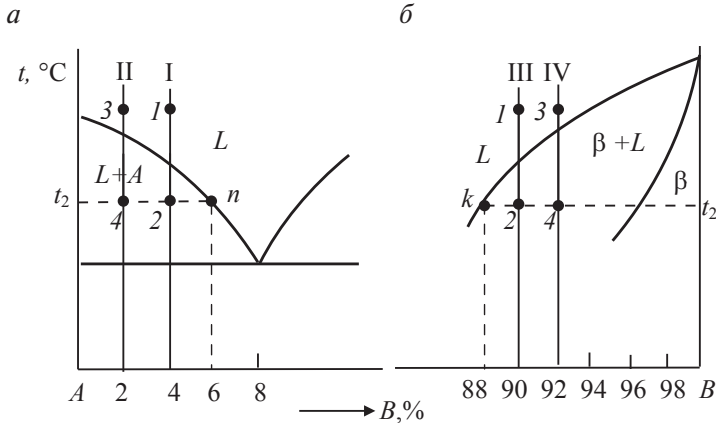


Рис. 3.24. Влияние степени пересыщения жидкой фазы сплава на число образующихся зародышевых центров:

$a$  — при выделении компонента;  $b$  — при выделении твердого раствора

На рис. 3.24,  $b$  приведена правая часть другой диаграммы состояния, где из жидкой фазы происходит выделение  $\beta$ -твердого раствора. Необходимо обратить внимание на то, что основу  $\beta$ -твердого раствора составляет компонент  $B$ .

Если жидкую фазу сплава  $III$  (90%  $B$  и 10%  $A$ ) переохладить из состояния, соответствующего фигуративной точке  $I$ , до со-

стояния, определяемого точкой 2 ( $t_2$ ), то она окажется по сравнению с равновесной жидкой фазой (точка  $k$ ) пересыщенной на 2 % компонентом  $B$ . Еще больше будет пересыщена компонентом  $B$  жидкая фаза сплава IV (92 %  $B$  и 8 %  $A$ ), также переохлажденная из точки 3 до точки 4 ( $t_2$ ). Следовательно, и в этом случае возникают благоприятные условия для образования повышенного числа зародышевых центров  $\beta$ -твердого раствора. Можно заметить, что жидкая фаза всегда пересыщается тем компонентом, увеличение содержания которого в рассматриваемом сплаве повышает температуру его кристаллизации. Увеличение степени переохлаждения и степени пересыщения жидкой фазы в сплаве не только повышает число образующихся зародышевых центров, но также ускоряет рост кристаллов возникающих фаз. В итоге ускоряется переход жидкой фазы в кристаллическое состояние, т. е. увеличивается общая скорость кристаллизации сплава.

Рассмотрим несколько примеров влияния скорости охлаждения на характер структур образования в различных сплавах.

На рис. 3.25 приведена диаграмма состояния с образованием  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов ограниченной растворимости с эвтектическим превращением.

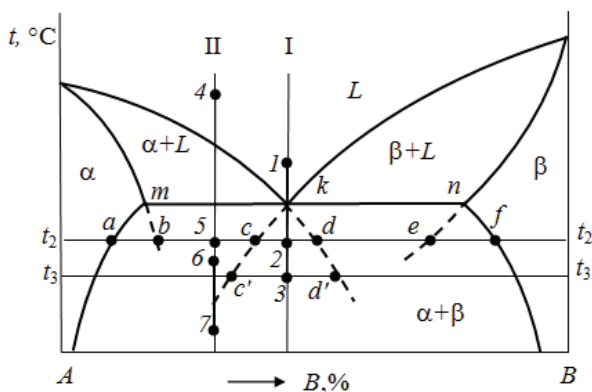


Рис. 3.25. Влияние разной степени переохлаждения сплавов на кинетику их кристаллизации

Сначала разберем случай кристаллизации эвтектического сплава I. Кристаллизация должна (по диаграмме) произойти в точке  $k$ , лежащей на линии  $mn$ . Жидкая фаза сплава претерпевает эвтектическое превращение, в результате которого образуется смесь из двух твердых растворов  $\alpha_m$  и  $\beta_n$ , называемая эвтектикой.

В реальных условиях кристаллизация сплавов всегда протекает при некотором переохлаждении. Чем быстрее охлаждается сплав, тем больше степень переохлаждения всех фазовых превращений, связанных с диффузионными процессами. Эта зависимость проявляется как при кристаллизации жидкой фазы, так и в твердом состоянии.

Будем охлаждать сплав I с разной скоростью. В наших примерах различную скорость охлаждения можно моделировать следующим образом: переохлаждаем сплав до разных температур ниже эвтектической линии и наблюдаем развитие фазовых превращений в изотермических условиях и формирование структуры до полного исчерпания жидкой фазы. Допустим, что жидкая фаза сплава I из состояния, соответствующего фигуративной точке 1, немного переохлаждена и находится в состоянии, определяемом точкой 2 ( $t_2$ ).

Поскольку степень переохлаждения и степень пересыщения жидкой фазы в этом случае оказываются небольшими, то зародыши  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов будут возникать порознь друг от друга в малых количествах и медленно увеличиваться в размерах. Структура закристаллизовавшегося сплава будет выглядеть как грубый конгломерат зерен двух твердых растворов. Химические составы их после окончания кристаллизации жидкой фазы не будут равновесными:  $\alpha$ -раствор будет по составу соответствовать точке  $b$ , а  $\beta$ -раствор — точке  $e$ , лежащим на продолженных линиях солидуса для соответствующих фаз. Если застывший сплав дополнительно выдержать некоторое время при температуре  $t_2$ , то в результате протекания диффузии в зернах  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов произойдет изменение их составов в направ-

лении равновесных концентраций, определяемых точками, находящимися на кривых предельных растворимостей для этих фаз:  $a$  — для  $\alpha$ -раствора и  $f$  — для  $\beta$ -раствора.

Переохладим теперь жидкую фазу сплава I из состояния, соответствующего фигуративной точке  $I$ , до состояния, определяемого точкой  $3$ . Этого можно достигнуть при более быстром охлаждении, чем в первом случае. Анализируя состояние сплава, нетрудно прийти к выводу, что в этом случае увеличивается как степень переохладения, так и степень пересыщения жидкой фазы. Как только возникает зародыш, например,  $\alpha$ -твердого раствора, жидкая фаза, приняв равновесную концентрацию (точка  $d'$ ) в метастабильном состоянии, окажется в то же время сильно пересыщенной компонентом  $B$  по сравнению с равновесной концентрацией для  $\beta$ -твердого раствора. Тогда зародыши  $\beta$ -раствора будут возникать в непосредственном контакте с зародышами  $\alpha$ -твердого раствора.

Однако образование и рост зародышей  $\beta$ -твердого раствора аналогично  $\alpha$ -твердому пересыщают жидкую фазу компонентом  $A$  (точка  $c'$ ) и тем самым содействуют возникновению зародышей  $\alpha$ -твердого раствора. Таким образом, зародышевые центры обоих твердых растворов будут теперь появляться в значительно большем количестве, чем в первом случае, и, кроме того, в непосредственной близости друг от друга. Кристаллизация сплава произойдет быстрее. Закристаллизовавшийся сплав будет состоять из более дисперсной смеси обоих твердых растворов и иметь характерное для взятой системы строение. Такая смесь будет являться собственно эвтектикой. Итак, увеличение скорости охлаждения эвтектического сплава ускоряет кристаллизацию и увеличивает дисперсность эвтектики.

Разберем теперь случай кристаллизации и образования структуры доэвтектического сплава II. Если рассматривать кристаллизацию этого сплава по диаграмме, то можно прийти к выводу, что в его структуре после медленного охлаждения должны присутствовать первичные кристаллы  $\alpha$ -твердого раствора



и эвтектика. Какие же изменения в структуре этого сплава могут произойти при увеличении скорости охлаждения?

Допустим, что жидкая фаза сплава II из начального состояния (точка 4) переохлаждена до температуры, находящейся немного ниже линии эвтектического превращения (точка 5 при  $t_2$ ). В этом случае создаются условия для образования и роста зародышевых центров  $\alpha$ -твердого раствора. Жидкая фаза, стремясь принять равновесную концентрацию, изменяет состав по направлению к точке  $d$ , т. е. обогащается компонентом  $B$ .

Однако как только состав жидкой фазы окажется правее точки  $c$ , по аналогии со сплавом I это должно вызвать кристаллизацию из оставшейся жидкой фазы двух кристаллических фаз. Таким образом, в результате медленного охлаждения структура сплава II должна состоять из избыточных кристаллов  $\alpha$ -раствора и грубой смеси  $\alpha$ -и  $\beta$ -растворов. В этом случае должно наблюдаться определенное подтверждение ранее сделанного предположения о возможной структуре сплава.

Дадим теперь большее переохлаждение сплаву, что может быть достигнуто более высокой скоростью охлаждения. Переохладим жидкую фазу до состояния, соответствующего фигуративной точке 6. Сначала также начнут возникать и расти кристаллы  $\alpha$ -твердого раствора. Однако состав жидкой фазы, приближаясь к равновесному составу, значительно раньше, чем в предыдущем случае, окажется таким, что начнется эвтектическая кристаллизация. Следовательно, структура сплава, охлажденного быстро, окажется заметно отличной от структуры сплава, охлажденного медленно. Теперь избыточного  $\alpha$ -твердого раствора будет меньше, а эвтектики соответственно больше. Кристаллы  $\alpha$ -раствора будут иметь меньшие размеры, чем в первом случае, и эвтектика окажется более дисперсной.

Если переохладить жидкую фазу сплава II так, чтобы она оказалась в состоянии, соответствующем положению фигуративных точек между продолженными линиями ликвидуса (точка 7), то структура застывшего сплава будет представлена

одной дисперсной эвтектикой. Эта эвтектика отличается химическим составом от истинной, поэтому называется ложной или квазиэвтектикой.

Таким образом, повышение скорости охлаждения доэвтектического сплава приводит к уменьшению выделений избыточной фазы и к увеличению выделений эвтектики; повышается также дисперсность структурных составляющих. Соответствующей высокой скоростью охлаждения можно полностью подавить кристаллизацию избыточной фазы и всю жидкую фазу сплава превратить в ложную эвтектику. Чем ближе находится состав сплава к эвтектической точке, тем легче реализуется это явление. Аналогичные изменения в структуре могут наблюдаться также в заэвтектических сплавах при повышении скорости их охлаждения.

Отметим также и то важное обстоятельство, что изменение состава твердого раствора в точном соответствии с ходом линии солидуса диаграммы состояния может быть только при очень медленном охлаждении сплава. В реальных условиях кристаллизации сплавов диффузия, с помощью которой должно происходить непрерывное изменение состава твердого раствора, отстает от процесса кристаллизации жидкой фазы. Это явление сказывается тем сильнее, чем быстрее охлаждается сплав и чем меньше диффузионная способность компонентов. Диффузия в жидкой фазе совершается намного легче и быстрее, чем в твердом растворе, поэтому изменение состава жидкой фазы происходит с малыми отклонениями от равновесной линии ликвидуса диаграммы состояния.

В результате применения повышенных скоростей охлаждения изменение среднего состава твердого раствора сплава (рис. 3.26) будет происходить не по линии солидуса от точки  $a$  до точки 2, а по какой-то другой, расположенной ниже, например по линии, изображенной пунктиром, от точки  $a$  до точки  $2'$ . Чем быстрее охлаждается сплав, тем больше эта линия будет отклоняться от равновесной линии солидуса. В результате конец кристалли-

зации сплава будет не в точке 2, а где-то ниже, в точке 2', а сам твердый раствор окажется химически неоднородным. Пунктирная линия 1–b указывает на возможные отклонения от равновесных концентраций среднего состава жидкой фазы.

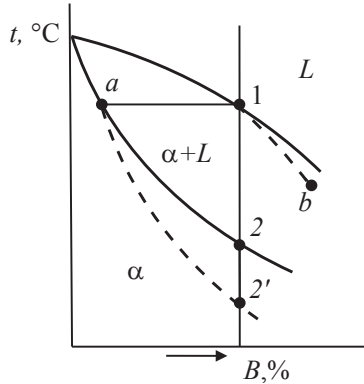


Рис. 3.26. Изменение среднего состава твердого раствора при кристаллизации в неравновесных условиях при повышенной скорости охлаждения

Подобные примеры влияния скорости охлаждения на протекание фазовых превращений и характер возникающей структуры в различных сплавах при их кристаллизации можно было бы продолжить. Перечислим результаты неравновесной кристаллизации, вызванной быстрым охлаждением сплавов:

1. Возникает химическая неоднородность (ликвация) в зернах твердого раствора и слитке в целом и снижается точка солидуса сплава.
2. Увеличивается степень дисперсности структурных составляющих сплава.
3. Изменяется соотношение весовых количеств структурных составляющих по сравнению с их равновесным количеством, определяемым по диаграмме состояния.
4. Образуется двухфазное состояние вместо однофазного.

Возможны и другие результаты неравновесной кристаллизации.

Рассмотрим теперь некоторые существенные особенности фазовых превращений, совершающихся в сплавах после исчерпания жидкой фазы, т. е. в твердом состоянии, и влияние на них различной скорости охлаждения. Наиболее часто встречающиеся превращения:

- 1) выделение вторичных фаз из твердого раствора в результате уменьшения пределов растворимости при охлаждении;
- 2) эвтектоидные и перитектоидные превращения;
- 3) аллотропические превращения в твердых растворах под влиянием полиморфизма у компонентов.

При изучении этих и других превращений в твердом состоянии необходимо учитывать их специфику:

а) возникновение зародышей новой фазы зачастую происходит на «подкладке», роль которой играют некоторые кристаллографические плоскости исходной фазы, близкие по своему строению к зародышам образующейся фазы;

б) указанные превращения сопровождаются диффузией компонентов. Скорость ее в твердой фазе во много раз меньше, чем в жидкой. Увеличение скорости охлаждения содействует более быстрому переводу сплава в температурные области, где диффузия сильно затруднена и может быть полностью подавлена. В этих условиях возможна фиксация высокотемпературного состояния при комнатной температуре или развитие особого бездиффузионного превращения;

в) образование новых кристаллических фаз может сопровождаться накоплением упругой энергии на границе их раздела, если эти фазы различаются по удельному объему. Появление упругой энергии затрудняет образование зародышей новой фазы, содействуя тем самым увеличению переохлаждения и, кроме того, заметно сказывается на характере роста возникших зародышей, т. е. на структурной форме образовавшейся фазы.

### **3.3. Выделение вторичных фаз из твердого раствора в связи с уменьшением пределов растворимости**

.....

В условиях свободно совершающейся диффузии зародышевые центры пересыщающей фазы обычно возникают на границах зерен исходного твердого раствора, а также на границах блоков и в других дефектных местах зерна. Такая диффузия реализуется в условиях, когда температура процессов выделений высока, а скорость охлаждения мала. Тогда выделения новой фазы чаще всего имеют форму равноосных зерен, располагающихся по границам зерен исходного твердого раствора, и иногда образуют оболочку вокруг зерен («сетку», видимую на микрошлифе) и частично внутри зерен.

В условиях затрудненной диффузии (пониженные температуры процессов выделений и повышенная скорость охлаждения сплава) количество выделяющейся фазы уменьшается, а структурные формы выделений приобретают вид пластин (игл), пересекающих зерна твердого раствора по определенным кристаллографическим направлениям. Такая структура получила название «видманштеттовой».

Наконец, в условиях наиболее неблагоприятных для протекания диффузии (низкие температуры превращения и высокая скорость охлаждения сплава) выделения избыточной фазы могут быть полностью подавлены и твердый раствор оказывается в пересыщенном состоянии.

### **3.4. Эвтектоидные и перитектоидные превращения**

.....

Отмеченные ранее закономерности по влиянию различной скорости охлаждения на образование структуры в эвтектическом и в доэвтектическом сплавах также применимы и при из-

учении влияния скорости охлаждения на характер структуры в эвтектоидном и внеэвтектоидном сплавах.

Уменьшение скорости диффузии в твердом состоянии заметно увеличивает степень переохлаждения системы по сравнению с жидким состоянием. Поэтому с повышением скорости охлаждения сплавов, испытывающих эвтектоидное превращение, резко возрастает степень дисперсности эвтектоидной смеси фаз. В доэвтектоидных и заэвтектоидных сплавах одновременно уменьшается количество выделяющейся избыточной фазы и в связи с этим изменяется химический состав эвтектоида. Путем быстрого охлаждения можно сравнительно легко подавить выделения избыточной фазы и получить структуру сплава в виде квазиэвтектоида.

Повышение скорости охлаждения сплавов, испытывающих перитектоидное превращение, вызывает переохлаждение системы, в результате чего увеличивается дисперсность имеющихся фаз и нарушается равновесное соотношение весовых количеств этих фаз.

Наконец, при некоторых высоких скоростях охлаждения, когда диффузионные процессы оказываются заторможенными, вместо эвтектоидного или перитектоидного превращения в сплавах может происходить особое бездиффузионное превращение в связи с аллотропией компонентов.

### **3.5. Аллотропические превращения в твердых растворах под влиянием полиморфизма у компонентов**

.....

Напомним, что аллотропическое превращение в твердом растворе в равновесных условиях протекает в интервале температур и сопровождается перераспределением компонентов между двумя фазами. Образование нового, низкотемпературного твердого раствора происходит путем возникновения и диф-

фузионного роста зародышевых центров в исходном высоко-температурном твердом растворе.

В зависимости от конкретных условий превращение может протекать двумя путями: *диффузионным*, или нормальным, и *бездиффузионным*, или мартенситным. Эти же термины относят к кинетике превращений, когда говорят о нормальной и мартенситной кинетике фазового превращения.

Если превращение происходит в области повышенных температур, когда фазовые составляющие сплава достаточно пластичны (имеют низкий предел упругости) и на границе между фазами не может накапливаться в значительных размерах упругая энергия (температура превращения выше температуры рекристаллизации сплава), то механизм и кинетика такого превращения оказываются нормальными. В результате медленного охлаждения зародыши нового твердого раствора постепенно вырастают диффузионным путем и приобретают обычно вид равноосных зерен.

Если охлаждение было ускоренным, а предварительный нагрев высоким, то структура может быть видманштеттовой. Если же аллотропическое превращение развивается в области низких температур, когда диффузия подавлена, а фазовые составляющие сплава мало пластичны и на границе между фазами накапливается упругая энергия (температура превращения ниже температуры рекристаллизации сплава), то механизм и кинетика превращения оказываются мартенситными. В этом случае зародыши новой фазы возникают на некоторых кристаллографических плоскостях исходного твердого раствора и ориентировано растут вдоль них.

Поскольку при этом на границе между старой и новой фазами сохраняется порядок в расположении атомов и очень близкое атомно-кристаллическое строение, то зародыши новой фазы растут в длину по определенным кристаллографическим плоскостям с необычайно высокой скоростью, практически мгновенно. Никакой или почти никакой диффузии атомов компонентов при этом нет, и кристаллы новой фазы имеют тот же состав, что

и в исходной фазе. Превращение происходит при ничтожно малых сдвигах атомов (в пределах параметра решетки). Ориентированный рост зародышей приводит к образованию новой фазы в виде тончайших пластин, имеющих на микрошлифе вид игл.

На границе между фазами быстро накапливается упругая энергия, которая при превышении предела упругости материала вызывает пластическую деформацию. Тогда пластинки новой фазы утрачивают когерентность со старой фазой, что приводит к немедленному прекращению роста пластин новой фазы. В условиях низких температур образования кристаллы новой фазы расти диффузионным путем также не могут.

Структура сплава, претерпевшего аллотропическое превращение мартенситным путем, имеет вид тонких пластин (игл на шлифе), ориентированных под определенными углами. Нередко эта структура в некоторых сплавах бывает сходна с видманштеттовой. Различие, однако, будет состоять в том, что мартенситная структура, сопровождавшаяся пластической деформацией, обладает рельефом, при возникновении же видманштеттовой структуры рельефа не будет.

В заключение отметим, что аллотропические превращения в чистых металлах также могут происходить либо нормальным, либо мартенситным путем. В таких металлах, как железо, титан и их сплавы, аллотропические превращения в зависимости от условий охлаждения протекают как нормальным, так и мартенситным путем.

### 3.6. Ликвация в сплавах

.....

Обычно усилия металлурга должны быть направлены на то, чтобы сплав после завершения в нем всех превращений был однородным по химическому составу, т. е. концентрация компонентов в микро- или макрообъемах должна быть одинаковой.



Явление образования неоднородности химического состава отдельных частей зерна или слитка называется *ликвацией*: в первом случае — внутрикристаллической (или дендритной), во втором — зональной. Возникающая в результате явления ликвации химическая неоднородность в различных объемах сплавов часто также называется ликвацией. Ликвация — один из существенных недостатков технических сплавов. При сильно развитой ликвации фазовые превращения будут протекать неодновременно, вследствие чего могут быть различными свойства сплавов. Меры борьбы с ликвацией вытекают из причин ее возникновения. Рассмотрим наиболее распространенные виды ликвации в сплавах.

### 3.6.1. Ликвация по удельному весу

Этот вид ликвации наблюдается по высоте слитка и встречается в сплавах в тех случаях, когда удельные веса кристаллической и жидкой фаз заметно отличаются друг от друга. Тогда выделяющиеся кристаллиты имеют возможность всплывать к верхней части слитка или, наоборот, опускаться вниз, в то время как оставшаяся жидкая фаза сплава сконцентрируется главным образом в противоположной по высоте слитка стороне, где окончательно и закристаллизуется. Подобный вид ликвации может быть рассмотрен, например, в известных нам сплавах свинца с сурьмой.

Известно, что удельный вес сурьмы ( $6,69 \text{ г/см}^3$ ) намного меньше удельного веса свинца ( $11,34 \text{ г/см}^3$ ). Ликвация по удельному весу проявляется в наиболее резкой форме в заэвтектических сплавах (рис. 3.27), находящихся по составу вблизи от эвтектической точки (заштрихованная зона). Зерна более легкой сурьмы при кристаллизации сплавов всплывают наверх, а жидкая фаза, обогащаясь тяжелым свинцом, опускается к низу отливки. Эта жидкая фаза с 87 % свинца превращается в эвтек-

тику. Поэтому структура такой отливки с наличием ликвации по удельному весу может выглядеть так, как это схематически изображено на рис. 3.28: в верхней части слитка много зерен сурьмы и мало эвтектики, зато в нижней части слитка видна одна эвтектика. Неправильным будет представление, что в результате ликвации по удельному весу сплав разделился на компоненты — свинец и сурьму.

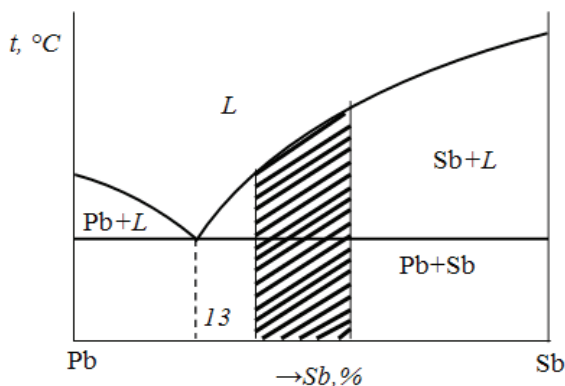


Рис. 3.27. Зона наибольшего развития ликвации по удельному весу в сплавах Pb–Sb

Ликвация по удельному весу будет развита тем сильнее, чем медленнее охлаждался сплав, поэтому главной мерой борьбы с таким видом ликвации является ускорение охлаждения слитка. Иногда (в случаях сравнительно больших масс кристаллизующегося металла) для предотвращения развития ликвации по удельному весу в сплав дополнительно вводят еще один компонент, который может в паре с другими составляющими сплава образовывать химическое соединение. Оно как более тугоплавкое кристаллизуется первым и своими развитыми осями дендритов препятствует резкому разделению фаз. С этой целью, например, в оловянисто-свинцово-сурьмяные подшипниковые сплавы вводят несколько процентов меди. Медь образу-

ет с оловом соединение  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , способствующее однородности сплавов. Кроме того, твердые включения  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  улучшают антифрикционные свойства подшипникового сплава.



Рис. 3.28. Схема микроструктуры слитка заэвтектического сплава Pb—Sb с ликвацией по удельному весу

Ликвация по удельному весу развивается при соответствующих условиях в большей степени в заштрихованной зоне сплавов (см. рис. 3.27), потому что сравнительно небольшое количество кристаллизующейся сурьмы имеет возможность легко всплывать на верх слитка. В сплавах же с большим содержанием сурьмы такое разделение будет выражено менее резко.

### 3.6.2. Внутрикристаллическая и зональная ликвации

Эти виды ликвации встречаются в сплавах, кристаллизующихся с образованием фаз переменного состава, например твердых растворов. При рассмотрении кристаллизации твердых растворов было отмечено, что концентрация компонентов в зернах твердого раствора непрерывно изменяется по ходу линии солидуса. Изменение состава кристаллической фазы осуществляется путем диффузии внутри твердого раствора при взаимодействии между жидкой и твердой фазами. Для установления равновесного содержания компонентов в зернах твердого раствора в каждый данный момент в процессе кристаллизации необходимы условия для полного завершения диффузионных процессов, ко-

торые, как правило, медленно совершаются в кристаллической решетке твердой фазы. Поэтому при образовании твердых растворов процессы самой кристаллизации совершаются обычно быстро, а диффузионные процессы в зернах твердого раствора не успевают выравнивать химический состав, чтобы сделать его таким, как это следует из равновесной диаграммы состояния.

В результате каждое зерно твердого раствора может оказаться химически неоднородным, т. е. иметь ликвацию, называемую *внутрикристаллической* или *дендритной*. В этом случае в центральных частях зерен имеется повышенное количество того компонента, увеличение содержания которого в сплаве повышает температуру его кристаллизации. Твердый раствор с внутрикристаллической ликвацией при изготовлении микрошлифа травится неоднородно и структурно похож на двухфазную смесь (рис. 3.29).

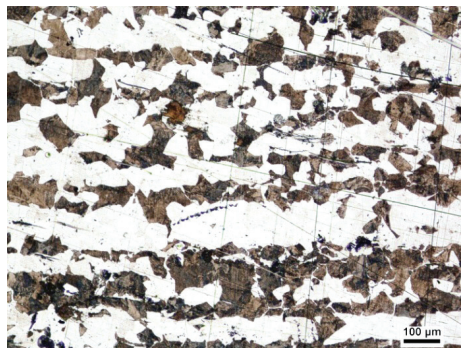


Рис. 3.29. Микроструктура стали с дендритной ликвацией

Внутрикристаллическая (дендритная) ликвация будет развиваться тем сильнее, чем быстрее охлаждается сплав при кристаллизации. Поэтому мерой борьбы с ликвацией этого вида является максимальное замедление охлаждения сплава при кристаллизации. Если же в застывшем сплаве — твердом растворе — дендритная ликвация уже имеется, то ее можно уменьшить или

полностью уничтожить дополнительной термической обработкой, называемой *гомогенизацией* (гомогенный — однородный) или диффузионным отжигом. Эта операция состоит в нагреве сплава до высоких температур (не выше точки на линии солидуса) с длительной выдержкой. Тогда дополнительно возникшие диффузионные процессы в кристаллической решетке твердого раствора постепенно выравнивают химический состав по всему сечению каждого зерна. Микроструктура однородного твердого раствора напоминает структуру чистого металла.

Внутрикристаллическая ликвация в сплавах развивается тем сильнее, чем больше расстояние по горизонтали между линиями ликвидуса и солидуса. Естественно, что чем больше отличается химический состав жидкой фазы от химического состава твердого раствора в процессе кристаллизации, тем труднее осуществляется необходимый процесс диффузии. Поэтому, например, ликвация в бронзах развита сильнее, чем в латунях.

Химическая неоднородность может возникнуть в сплавах не только в пределах каждого зерна, но и в пределах макрообъемов, т. е. различных зон слитка (отливки). Такая ликвация называется *зональной*. Она возникает в результате тех же особенностей кристаллизации твердых растворов, которые вызывают дендритную ликвацию. Однако в отличие от дендритной зональная ликвация будет развита тем сильнее, чем медленнее охлаждалась отливка и больше ее сечение, и наоборот, чем выше скорость охлаждения отливки и меньше ее сечение, тем слабее развивается зональная ликвация.

В самом деле, при кристаллизации твердого раствора жидкая фаза, непрерывно обогащаясь компонентом, понижающим температуру затвердевания сплава, оттесняется растущими от стенок формы кристаллами внутрь слитка, где и застывает в последнюю очередь. Поэтому химический состав кристаллов твердого раствора по поперечному сечению слитка оказывается неоднородным. Эта неоднородность усиливается при замедлении охлаждения слитка, когда создаются

условия для изменения состава жидкой фазы в соответствии с ходом линии ликвидуса.

Однако при более внимательном изучении влияния скорости охлаждения слитка на степень развития зональной ликвации эта зависимость оказывается более сложной. Если представить, что кристаллизация происходит одновременно по всему поперечному сечению слитка, то никакой зональной ликвации наблюдаться не будет. Одновременная кристаллизация по всему сечению слитка может быть реализована или при крайне малой скорости охлаждения, или, наоборот, при очень высокой скорости охлаждения. При промежуточных скоростях охлаждения между этими двумя крайними значениями наблюдается зональная ликвация, следовательно, степень развития зональной ликвации в зависимости от скорости охлаждения проходит через свой максимум, различный для разных сплавов (рис. 3.30). По-видимому, при производстве отливок из сплавов чаще всего возникают условия, при которых увеличение скорости охлаждения уменьшает развитие зональной ликвации.



Рис. 3.30. Зависимость степени развития прямой зональной ликвации от скорости охлаждения отливки

Следует отметить, что степень развития внутрикристаллической ликвации в зависимости от скорости охлаждения также изменяется по кривой с максимумом, подобной той, которая показана на рис. 3.30. Уменьшение внутрикристаллической ликвации при очень высоких скоростях охлаждения сплавов

объясняется возникновением бездиффузионной кристаллизации взамен обычной избирательной, связанной с процессами диффузии.

Зональная ликвация, результатом которой является обогащение наружных слоев слитка компонентом, повышающим температуру кристаллизации сплава, называется *прямой*. Однако в металлургической практике чаще всего при выплавке цветных сплавов встречаются случаи *обратной* зональной ликвации, когда наружные слои слитка имеют по сравнению с центральными повышенное содержание компонента, понижающего температуру кристаллизации сплава. Такое явление обычно наблюдается в случае очень высоких скоростей охлаждения сплавов и объясняется, по-видимому, тем, что в наружную зону слитка, состоящую из длинных столбчатых кристаллитов, перемещается по междендридным каналам из центральных слоев слитка остаточная жидкая фаза, обогащенная более легкоплавким компонентом.

Такое перемещение ликвата происходит в результате воздействия выделяющихся газов, обладающих высоким давлением и загерметизированных во внутренних объемах застывающего слитка.

## Рекомендуемый библиографический список

.....

Арзамасов Б. Н. Материаловедение / Б. Н. Арзамасов, В. И. Макарова, Г. Г. Мухин. Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005. 648 с.

Гуляев А. П. Металловедение / А. П. Гуляев. Москва : Металлургия, 1986. 544 с.

Захаров А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А. М. Захаров. Москва : Металлургия, 1990. 241 с.

Лахтин Ю. М. Материаловедение : учебник для высших учебных заведений / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. Москва : Издательский дом «Альянс», 2009. 528 с.



# Оглавление

.....

<b>Введение</b> .....	3
<b>1. Структура материалов и методы ее исследования</b> .....	5
1.1. Атомно-кристаллическое строение металлов.....	7
1.2. Кристаллографические индексы .....	13
1.3. Микроструктура .....	14
1.4. Субмикроструктура .....	16
1.5. Макроструктура.....	18
1.6. Излом.....	20
<b>2. Кристаллизация металлов</b> .....	24
2.1. Некоторые понятия и положения термодинамики .....	25
2.2. Гомогенная (самопроизвольная) кристаллизация .....	28
2.3. Число центров кристаллизации, скорость роста кристаллов.....	35
2.4. Величина зерна.....	37
2.5. Строение слитка .....	38
2.6. Дендритный способ кристаллизации металлов .....	41
2.7. Усадочная раковина .....	43
<b>3. Двойные сплавы</b> .....	45
3.1. Фазы в сплавах .....	46
3.2. Диаграммы состояния систем.....	55
3.2.1. Диаграмма состояния сплавов, образующих неограниченные твердые растворы.....	59
3.2.2. Диаграмма состояния системы для сплавов, образующих эвтектику при полной взаимной растворимости в жидком состоянии и отсутствии растворимости в твердом состоянии .....	62

3.2.3. Образование эвтектики при наличии ограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии.....	65
3.2.4. Диаграмма состояния системы с перитектическим превращением при наличии ограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии.....	70
3.2.5. Диаграмма состояния системы с монотектическим равновесием.....	74
3.2.6. Диаграмма состояния с конгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами.....	75
3.2.7. Диаграмма состояния с инконгруэнтно-плавящимися промежуточными фазами.....	78
3.2.8. Диаграммы состояния сплавов с компонентами, имеющими полиморфные превращения .....	79
3.2.9. Образование твердых растворов с ограниченной растворимостью компонентов при наличии эвтектоидного и перитектоидного превращений .....	82
3.2.10. Кинетика и механизм фазовых превращений в сплавах.....	86
3.3. Выделение вторичных фаз из твердого раствора в связи с уменьшением пределов растворимости.....	95
3.4. Эвтектоидные и перитектоидные превращения.....	95
3.5. Аллотропические превращения в твердых растворах под влиянием полиморфизма у компонентов.....	96
3.6. Ликвация в сплавах .....	98
3.6.1. Ликвация по удельному весу.....	99
3.6.2. Внутрикристаллическая и зональная ликвации.....	101
<b>Рекомендуемый библиографический список .....</b>	<b>106</b>





**СЕЛИВАНОВА ОЛЬГА ВЛАДИМИРОВНА**

Кандидат технических наук, доцент кафедры термообработки и физики металлов ИНМиТ УрФУ. Основное направление научной работы — трубные стали.



**ОЛЕНЕВА ОЛЬГА АРКАДЬЕВНА**

Кандидат технических наук, доцент кафедры термообработки и физики металлов ИНМиТ УрФУ. Основное направление научной работы — титановые сплавы.



**БЕЛИКОВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

Кандидат технических наук, доцент кафедры термообработки и физики металлов ИНМиТ УрФУ. Основное направление научной работы — трубные стали.